

ANNALEN
DER
PHYSIK
UND
CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

BAND CXVIII. STÜCK 1.

DER GANZEN FOLGE HUNDERT UND VIER UND NEUNZIGSTEN BANDES ERSTES STÜCK.

1863. No. 1—4.

Bd. 1

(Geschlossen am 3. Februar 1863.)

NEBST DREI FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1863.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt.

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CXVIII.

ANNALEN
DER
PHYSIK
UND
CHEMIE.

VIERTE REIHE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

ACHT UND ZWANZIGSTER BAND.

NEBST ACHT FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1863.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

HUNDERT UND ACHTZEHNTER BAND.

DER GANZEN FOLGE HUNDERT UND VIER UND NEUNZIGSTER.

NEBST ACHT FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1863.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt

des Bandes CXVIII der Annalen der Physik und Chemie.

Erstes Stück.

Zweites Stück.

(*Geschlossen am* 7. *März* 1863.)

Drittes Stück.

(*Geschlossen am* 14. *April* 1863.)

Viertes Stück.

(*Geschlossen am* 11. *Mai* 1863.)

Nachweis zu den Kupfertafeln.

1863. ANNALEN №. 1.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXVIII.

I. *Ueber die Bewegung der Luft um einen Cylinder, der gedreht wird;* *von Dr. G. A. Freund in Berlin.*

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Magnus unternahm ich es, die Bewegung der Luft um einen Cylinder, der gedreht wird, zu untersuchen, in der Absicht von hier aus vielleicht einen neuen Standpunkt in der Frage über die Abweichung der Geschosse zu gewinnen [1]).

Wenn dieser Zweck auch nicht durch die folgenden Untersuchungen erreicht worden ist, so gewährt doch vielleicht die Uebereinstimmung der Theorie der Bewegung der Flüssigkeiten mit den Experimenten einiges Interesse.

Die allgemeinen Gleichungen für die Bewegungen der Flüssigkeiten, wie sie von Neumann [2]), Poisson [3]), Navier [4]), Stokes [5]) aufgestellt sind, lauten:

1) Magnus: Pogg. Ann. Bd. 88, S. 1. Neumann: Archiv für Artillerie-Officiere Bd. 35, S 40.

2) Bei Meyer: Ueber die Reibung der Flüssigkeiten. Crelle's Journal Bd. 59 S. 229.

3) *Journal de l'école polytechnique Cah.* 20.

4) *Mémoires de l'Institut de France Tome* 6.

5) *Cambridge Transactions Vol.* 8 *p.* 287.

$$0 = \varrho\left(\frac{du}{dt} + u\frac{du}{dx} + v\frac{du}{dy} + w\frac{du}{dz} - X\right) + \frac{dp}{dx} - \mu\left(\frac{d^2u}{dx^2} + \frac{d^2u}{dy^2} + \frac{d^2u}{dz^2}\right)$$
$$0 = \varrho\left(\frac{dv}{dt} + u\frac{dv}{dx} + v\frac{dv}{dy} + w\frac{dv}{dz} - Y\right) + \frac{dp}{dy} - \mu\left(\frac{d^2v}{dx^2} + \frac{d^2v}{dy^2} + \frac{d^2v}{dz^2}\right) \quad (1)$$
$$0 = \varrho\left(\frac{dw}{dt} + u\frac{dw}{dx} + v\frac{dw}{dy} + w\frac{dw}{dz} - Z\right) + \frac{dp}{dz} - \mu\left(\frac{d^2w}{dx^2} + \frac{d^2w}{dy^2} + \frac{d^2w}{dz^2}\right)$$

$$0 = \frac{du}{dx} + \frac{du}{dy} + \frac{du}{dz} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Bei der Behandlung dieser Differentialgleichungen haben wir ein Verfahren angewendet, das ganz analog ist, dem von Helmholtz [1]) bei einer anderen Untersuchung angewendeten.

In den Differentialgleichungen bei (1) und (2) bezeichnen:

x, y, z die Coordinaten eines Flüssigkeitstheilchens
u, v, w die Geschwindigkeitscomponenten desselben Theilchens
X, Y, Z die Componenten der äufseren Kräfte
t die Zeit
p den Druck in der Flüssigkeit
ϱ die Dichtigkeit
μ die innere Reibungsconstante

u, v, w, X, Y, Z und p sind Functionen der Coordinaten x, y, z und der Zeit t; μ hängt von dem Flüssigkeitszustande, der Zähigkeit des Körpers ab.

Denken wir uns nun einen unendlich langen Cylinder in einer Flüssigkeit gedreht, so wird die Bewegung der Theilchen der letzteren in allen Ebenen, die wir senkrecht gegen die Axe des Cylinders uns gelegt denken können, dieselbe seyn müssen. In dem Augenblicke, wo die Be-

1) Helmholtz und v. Piotrowski, Sitzungsberichte der Wiener Academie Bd. 40 S. 607.

wegung des Cylinders anfängt, werden nur die Flüssigkeitstheilchen bewegt, die am nächsten an seiner Oberfläche liegen; nach und nach werden aber immer entferntere mit fortgerissen. Schliefslich tritt ein Beharrungszustand ein — vorausgesetzt, dafs der Cylinder stets gleichmäfsig gedreht wird — die Geschwindigkeit ändert sich unmerklich mit der Zeit. Diesen Beharrungszustand habe ich wirklich bei den Versuchen beobachtet. War der Cylinder überhaupt einige Zeit gedreht worden, so erhielt ich stets denselben Werth, wenn die Geschwindigkeit an derselben Stelle zu verschiedenen Zeiten gemessen wurde. Die Zeit war also bei den Versuchen von keinem Einflufs, wir dürfen sie also wohl auch hier in der Rechnung vernachlässigen.

Der Punkt, wo eine senkrecht auf der Axe des Cylinders errichtete Ebene diese schneidet, sey der Ursprung der Coordinaten und, wenn wir nur die Bewegung in dieser einen Ebene betrachten, in der die Theilchen durch keine äufsern Kräfte sollicitirt werden, so werden die Differentialgleichungen bei (1) und (2):

$$\left.\begin{aligned} 0 &= \varrho\left(u\frac{du}{dx} + v\frac{du}{dy}\right) + \frac{dp}{dx} - \mu\left(\frac{d^2u}{dx^2} + \frac{d^2u}{dy^2}\right) \\ 0 &= \varrho\left(u\frac{dv}{dx} + v\frac{dv}{dy}\right) + \frac{dp}{dy} - \mu\left(\frac{d^2v}{dx^2} + \frac{d^2v}{dy^2}\right) \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

$$0 = \frac{du}{dx} + \frac{dv}{dy} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (4).$$

Bezeichnen wir

$$r^2 = x^2 + y^2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (5)$$

woraus

$$\frac{dr}{dx} = \frac{x}{r} \qquad \frac{dr}{dy} + \frac{y}{r} \quad . \; . \; . \; . \quad (6).$$

Es sey nun ψ eine Function des Abstandes des betrachteten Theilchens von der Axe des Cylinders, so müssen wir ψ so bestimmen, dafs den Gleichungen bei (3) und (4) genügt wird.

Setzen wir

$$u = -y\psi \quad v = x\psi \quad . \; . \; . \; . \quad (7),$$

so ist

$$\left.\begin{aligned} \frac{du}{dx} &= -\frac{d\psi}{dr}\,\frac{xy}{r} & \qquad \frac{dv}{dx} &= \psi + \frac{x^2}{r}\,\frac{d\psi}{dr} \\ \frac{du}{dy} &= -\psi - \frac{y^2}{r}\,\frac{d\psi}{dr} & \qquad \frac{dv}{dy} &= \frac{d\psi}{dr}\,\frac{xy}{r} \end{aligned}\right\} \quad (8).$$

Diese Werthe in die Gleichung bei (4) eingesetzt, genügen derselben. Bezeichnen wir

$$\zeta = \frac{dv}{dx} - \frac{du}{dy} = 2\psi + r\,\frac{d\psi}{dr} \quad . \quad . \quad . \quad (9),$$

so folgt:

$$\left.\begin{aligned} \frac{d\zeta}{dx} &= 3\,\frac{x}{r}\,\frac{d\psi}{dr} + x\,\frac{d^2\psi}{dr^2} = \frac{d^2v}{dx^2} - \frac{d^2u}{dx\,dy} \\ \frac{d\zeta}{dy} &= 3\,\frac{y}{r}\,\frac{d\psi}{dr} + y\,\frac{d^2\psi}{dr^2} = \frac{d^2v}{dx\,dy} - \frac{d^2u}{dy^2} \\ \frac{d^2\zeta}{dx^2} &= 3\,\frac{y^2}{r^3}\,\frac{d\psi}{dr} + 3\,\frac{x^2}{r^2}\,\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{x^2}{r}\,\frac{d^3\psi}{dr^3} \\ &= \frac{d^3v}{dx^3} - \frac{d^3u}{dx^2\,dy} \\ \frac{d^2\zeta}{dx^2} &= 3\,\frac{x^2}{r^3}\,\frac{d\psi}{dr} + 3\,\frac{y^2}{r^2}\,\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{y^2}{r}\,\frac{d^3\psi}{dr^3} \\ &= \frac{d^3u}{d^2y} - \frac{d^3u}{dy^2\,dx} \end{aligned}\right\} (10)$$

Dividiren wir die Gleichungen bei (3) durch ϱ und bezeichnen

$$\frac{\mu}{\varrho} = \mu'$$

so ist:

$$0 = u\,\frac{du}{dx} + v\,\frac{du}{dy} + \frac{1}{\varrho}\,\frac{dp}{dx} - \mu'\left(\frac{d^2u}{dx^2} - \frac{d^2u}{dy^2}\right)$$

$$0 = u\,\frac{dv}{dx} + v\,\frac{dv}{dy} + \frac{1}{\varrho}\,\frac{dp}{dy} - \mu'\left(\frac{d^2v}{dx^2} + \frac{d^2v}{dy^2}\right)$$

Hieraus folgt durch Differentiation und Subtraction

$$0 = \frac{d}{dy}\left[u\,\frac{du}{dx} + v\,\frac{du}{dy} - \mu'\left(\frac{d^2u}{dx^2} + \frac{d^2u}{dy^2}\right)\right]$$

$$- \frac{d}{dx}\left[u\,\frac{dv}{dx} + v\,\frac{dv}{dy} - \mu'\left(\frac{d^2v}{dx^2} + \frac{d^2v}{dy^2}\right)\right].$$

Führen wir die Differentiation aus und führen die Werthe aus (10) ein, so wird

$$0 = -\mu'\left(\frac{d^2\zeta}{dx^2} + \frac{d^2\zeta}{dy^2}\right) \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (11)$$

ζ ist eine Function von r allein. Es ist

$$\left.\begin{aligned} \frac{d\zeta}{dx} &= \frac{d\zeta}{dr}\,\frac{x}{r} \\ \frac{d^2\zeta}{dx^2} &= \frac{d^2\zeta}{dr^2}\,\frac{x^2}{r^2} + \frac{d\zeta}{dr}\,\frac{y^2}{r^3} \\ \frac{d\zeta}{dy} &= \frac{d\zeta}{dr}\,\frac{y}{r} \\ \frac{d^2\zeta}{dy^2} &= \frac{d^2\zeta}{dr^2}\,\frac{y^2}{r^2} + \frac{d\zeta}{dr}\,\frac{y^2}{r^3} \end{aligned}\right\} \quad (12).$$

Hiernach wird die Gleichung bei 11:

$$0 = \frac{d^2\zeta}{dr^2} + \frac{1}{r}\,\frac{d\zeta}{dr} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (13)$$

Diese Gleichung ist zu integriren. Es ist

$$\zeta = A' + B'lr \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (14).$$

Nach (9) ist

$$2\psi + r\frac{d\psi}{dr} = A' + B'lr \quad . \; . \; . \quad (15).$$

Dieser Ausdruck ist nach ψ zu integriren. Es ist:

$$2r\psi dr + r^2 d\psi = A'rdr + B'rlrdr,$$

woraus sich ergiebt

$$r^2\psi = A'\int rdr + B'\int rlrdr + C'.$$

Hieraus folgt:

$$\psi = A + Blr + C\frac{1}{r^2} \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (16)$$

In dieser Gleichung sind die Constanten zu bestimmen. Wenn ein Theilchen unendlich weit von der Axe entfernt ist, so kann für dasselbe die Winkelgeschwindigkeit nicht unendlich werden. Für $r = \infty$ darf ψ nicht unendlich werden. Dieser Bedingung können wir nur dadurch genügen, dafs wir in (16) $B = 0$ setzen.

Um aus ψ die absolute Geschwindigkeit zu erhalten, müssen wir die Gleichung bei (16) auf beiden Seiten mit r multipliciren. Es ist

$$\psi r = Ar + \frac{C}{r}.$$

Damit wir aus dieser Gleichung für ein unendlich grofses r keine unendliche absolute Geschwindigkeit erhalten, müssen wir auch $A = 0$ setzen. Wir erhalten also aus (16) nach Bestimmung der Constanten:

$$\psi = \frac{C}{r^2} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (17)$$

Wir sehen also, dafs die Winkelgeschwindigkeiten der Flüssigkeitstheilchen umgekehrt proportional sind den Quadraten der Abstände der Theilchen von der Drehungsaxe des Cylinders; die absolute Geschwindigkeit also der ersten Potenz dieser Abstände.

Die Winkelgeschwindigkeit der bewegten Flüssigkeit hängt auch nicht von dem Coëfficienten der inneren Reibung ab. In der Gleichung bei (11) ist nämlich μ' herausgefallen. Diefs kann indessen, streng genommen, nur dann der Fall seyn, wenn der Cylinder unendlich lange Zeit gedreht worden ist. Die Zeit aber, die nöthig ist, damit die Bewegung sich bis zu einer bestimmten Stelle in der Flüssigkeit fortpflanze, ist jedenfalls von dieser Reibungsconstanten abhängig. Bei einer zäheren Flüssigkeit wird diese Zeit kürzer seyn, als bei einer flüssigeren.

Die ganze Rechnung galt für Flüssigkeiten; dennoch habe ich keinen Anstand genommen, sie auf die Luft zu übertragen, weil die Verschiedenheiten des Druckes in der Dichtigkeit vollkommen innerhalb der Beobachtungsfehler lagen, bei der Methode, die ich angewendet habe.

Der Apparat (Fig. 1 Taf. I), dessen ich mich bediente um die theoretischen Resultate zu prüfen, bestand aus drei Haupttheilen:

1) dem Cylinder, der gedreht wurde, verbunden mit einem Zählwerke;

2) der Vorrichtung, um den Cylinder zu drehen;

3) der Torsionswaage, um den Druck der bewegten Luft gegen ein Kartenblatt zu messen.

Der Cylinder war 4' 11" 6"' lang und im Durchmesser 18". Er war aus Brettern von Elsenholz gefertigt, die genau aneinandergeleimt waren, und war sehr sorgfältig ab-

gedreht. Die Oberfläche war mit Sandpapier abgerieben. Der Cylinder war senkrecht aufgestellt. Der obere Theil seiner Axe lief in einem Lager *a*, welches auf einem Balken *B* safs, der in den Wänden des Zimmers und durch Stützen hinlänglich befestigt war. Auf dem Holzblock *C*, der am Fufsboden des Zimmers befestigt war, befand sich ein zweites Lager *b*, das das untere Ende der Axe der Walze aufnahm. Durch eine Schnecke *c*, die auf das untere Ende der Axe geschoben war, konnte das Rad *d* bewegt werden. Die Axe dieses Rades trug ein zweites Rad und einen Zahn, der das Rad *e* bewegte. Beide waren mit passenden Eintheilungen und festen Zeigern (*f*) versehen, so dafs man an ihnen genau die Anzahl der Umgänge ablesen konnte, die der Cylinder in einer bestimmten Zeit machte.

Die Vorrichtung, mit der die Walze gedreht wurde, bestand aus einem hölzernen Gestell *D*, das durch eiserne Anker fest zusammengehalten wurde. Dieses trug die horizontale Axe *g* und die beiden verticalen *h* und *i*. Auf *g* safsen die beiden gufseisernen Schwungräder, deren Durchmesser 4' 6" betrug, und von denen jedes etwa 8 Centner wog. Durch die Kurbel *k* wurden diese Räder bewegt. Dadurch, dafs immer zwei Männer drehten und aufserdem die Räder so schwer waren, habe ich jede Ungleichmäfsigkeit innerhalb einer Umdrehung wohl ziemlich vermieden. Auf der Axe *g* befand sich eine Furche, in diese schlug bei jedem Umgange eine Feder. In dem Zimmer befand sich ein Maelzel'sches Metronom, und da die Leute, die den Apparat bewegten, es nach einiger Uebung erreichten, dafs die Schläge der Feder vollkommen mit denen des Metronomen zusammenfielen, konnte ich sicher seyn, dafs der Cylinder längere Zeit hindurch mit gleichmäfsiger Geschwindigkeit gedreht wurde. Durch zwei konische Zahnräder, von denen das eine *l* auf der Axe *g* befestigt war, wurde zunächst die Axe *h*, und dann, durch die beiden Räder *m* und *n*, auch die dritte Axe *i* bewegt. Das gröfsere Rad auf dieser *o* war durch einen Riemen mit dem Rade *p* ver-

bunden, welches auf dem unteren Theile der Axe der Walze befestigt war.

Die Torsionswaage war auf dem dreirädrigen Wagen *F* errichtet. Das Rad *r* konnte mittelst des Hebels *ts* um die Axe *tr* gedreht werden. Hiedurch konnte die Waage leicht an jeden beliebigen Ort bewegt werden. Auf dem Wagen war ein Balken *G* senkrecht befestigt, und an diesem konnte der Rahmen $uu_1 ww_1$ auf- und abwärts geschoben werden, und durch die Schraube vv_1 in beliebiger Höhe gehalten werden. Zwischen *w* und w_1 war ein Silberdraht gespannt. Oben war er in eine Schraube eingeklemmt, die wiederum durch die Mutter bei *w* höher oder niedriger geschroben werden konnte.

Wie der Silberdraht unten befestigt wurde, sieht man an Fig. 2 auf Taf. I. Der Rahmen hat bei *abcd* eine kreisförmige Durchbohrung. In dieser kann der Holzcylinder *abcdefgh* gedreht werden. In seiner Erweiterung hat dieser Cylinder ein rundes Loch *ghik*, in dem der zweite Cylinder *ekghifml* gedreht werden kann. Beide sind in der Richtung *on* durchbohrt. Durch diese Durchbohrung geht der Silberdraht und ist auf eine bei *n* befestigte Nadel aufgewickelt. Der obere Cylinder trägt eine Nadel *bap*, die auf einer Kreistheilung spielt.

Je nachdem nun die Feder *r* die beiden Cylinder zusammenprefste oder nicht, konnte der Silberdraht tordirt werden und zugleich die Nadel *bp* bewegt werden oder nicht. Diese Vorrichtung diente dazu, die Nadel auf 0 zu bringen, wenn das Kartenblatt *y* der Torsionswaage sich in der Ebene des Rahmens befand. Dieses war an einem Draht *x* befestigt (Fig. 1 Taf. I), der an dem anderen Ende α einen kleinen Magneten und das kleine Laufgewicht β trug; α gegenüber befindet sich der gröfsere Magnet γ, der auf dem Gelenk $\delta\varepsilon$ befestigt, leicht in die Höhe gedreht werden konnte. Die beiden Magnete dienten dazu, die Karte *y* in ihre Anfangslage, in die Ebene des Rahmens, zu ziehen, und in dieser festzuhalten.

Beim Beginn eines Versuches war der Draht so tordirt,

dafs das Kartenblatt in der Ebene des Rahmens sich befand, und die Nadel auf 0 zeigte. Der gröfsere Magnet war entfernt. Sobald der Wagen in die bewegte Luft gefahren war, wurde das Kartenblatt von dieser fortgerissen, dann wurde der Silberdraht so lange tordirt, bis das Kartenblatt in seine anfängliche Lage zurückkehrte. Es war aber nicht zu verhindern, dafs abwechselnd die bewegte Luft und die Torsion des Drahtes das Kartenblatt aus dieser Lage wiederum herauswarf. Es wurde also so lange tordirt, bis die Ausschläge des Kartenblattes in einer gewissen Zeit in dem einen Sinne so grofs waren, wie in dem anderen. Die Zahl die dann die Nadel zeigte wurde notirt.

Zuerst überzeugte ich mich davon, dafs der Druck der Luft gegen das Kartenblatt, bei gleichen Abständen von der Walze und vom Boden, um den Cylinder herum gleichblieb, dafs also keine Strömungen im Zimmer die Bewegung der Zahlen alterirten. Einige Zahlen sind in der folgenden Tabelle vereinigt.

Tabelle I.

Abstand des Kartenblattes von der Walze	Abstand des Kartenblattes von der mittleren Ebene	Torsionswinkel 1.	Torsionswinkel 2.	Differenzen
8"	− 6	72°	73°	+ 1
	− 2	99	105	+ 6
	+ 10	65	57	− 8
	+ 21	15	13	− 2
13"	− 1	65	65	± 0
	− 5	35	45	+ 10
	− 9	17	25	+ 8
12"	+ 3	120	116	− 4
	+ 7	110	95	− 15
	+ 11	45	50	+ 5

Die Torsionswinkel 2 wurden gefunden, nachdem der Wagen 30 bis 45 Grad um die Axe der Walze gedreht worden war. Die Geschwindigkeit des Cylinders war gröfser (sie betrug 6,3 Umdrehungen in der Sekunde), als das Kartenblatt 12" von der Walze abstand, als da es 8" und 13"

entfernt war. Die gröfste Anzahl Umdrehungen, die ich mit dem Apparate erhalten konnte, waren etwa zwölf in der Sekunde. Bei dieser Geschwindigkeit zitterte indessen der Apparat und das ganze Zimmer.

Der Wagen wurde bei den Versuchen stets so gestellt, dafs die Ebene des Rahmens mit den Ebenen zusammenfiel, die durch die Axe der Walze gelegt werden können.

Die Ebene, die senkrecht auf der Axe der Walze errichtet werden kann und diese halbirt, wollen wir die mittlere Ebene nennen.

Von jetzt ab wurden die Messungen nur auf eine Verticalebene beschränkt. Drei Schienen wurden auf dem Fufsboden befestigt φ, η, ϑ (Fig. 1 Taf. I), auf deren jeder sich ein Rad des Wagens bewegte. Eine Schiene war mit einem Maafsstabe versehen und der Wagen mit einem Zeiger. Stand dieser auf Null, so war das Kartenblatt 1" vom Cylinder entfernt.

Darauf wurde untersucht, ob einem jeden Punkte oberhalb der mittleren Ebene, ein anderer unterhalb derselben, entspräche, wo die Geschwindigkeiten gleich sind, oder nicht. Die gefundenen Zahlen sind in der Tabelle II zusammengestellt. Der Cylinder machte 6,4 Umdrehungen in der Sekunde.

Tabelle II.

Abstand des Kartenblattes vom Cylinder	Abstand des Kartenblattes von der mittleren Ebene	Torsionswinkel oberhalb der mittleren Ebene	Torsionswinkel unterhalb der mittleren Ebene	Differenzen
1"	± 0"	500°	486°	— 14°
	± 2	440	445	+ 5
	± 4	398	400	+ 2
	± 6	368	366	— 2
	± 8	350	349	— 1
	± 10	334	332	— 2
	± 12	325	323	— 2
	± 14	315	316	+ 1
	± 16	304	302	— 2
5"	± 10	142	142	± 0

Abstand des Kartenblattes vom Cylinder	Abstand des Kartenblattes von der mittleren Ebene	Torsionswinkel oberhalb der mittleren Ebene	Torsionswinkel unterhalb der mittleren Ebene	Differenzen
7″	± 6″	110°	104°	— 6°
9″	± 0	130	129	— 1
	± 2	112	109	— 4
	± 4	106	108	+ 2
	± 6	101	88	— 13
11″	± 0	108	111	+ 3
	± 2	98	95	— 3

Diese Zahlen zeigen, dafs die Curven, die die Punkte verbinden, in denen der Druck der Luft gegen das Kartenblatt gleich ist, symmetrisch liegen gegen die Linie, in der die mittlere Ebene von der des Rahmens geschnitten wird.

Eine Flamme, die an einen der Ränder der Walze gebracht wurde, bewegte sich nicht. An ihnen ist also die Luft in Ruhe. Das Kartenblatt gab noch einen geringen Ausschlag, da es, zum Theil wenigstens, noch in die bewegte Luft hineinragte.

Durch die Flamme konnte ich mich ebenfalls davon überzeugen, dafs von den Rändern der Walze die Luft nach der mittleren Ebene hinströmt und sich dort wieder von der Walze entfernt. Diese Strömungen waren von keinem Einflufs auf die Messungen; denn da nur gemessen wurde während das Kartenblatt sich in der Ebene der Radien des Cylinders befand, so trafen diese Strömungen nur die hohe Kante des Blattes.

Bei den Versuchen der folgenden Tabelle machte die Walze 6,4 Umdrehungen in der Sekunde. Unter 24 Ausschlägen des Kartenblattes, die ich jedesmal beobachtete, mufsten fast immer 12 im Sinne der bewegten Luft, 12 im Sinne der Torsion seyn.

Tabelle III.

Abstand des Kartenblattes von der mittleren Ebene	Abstände des Kartenblattes von der Axe des Cylinders																										
	11″	13	15	17	19	21	23	25	27	29	31	33	35	37	39	41	43	45	47	49	51	53	55	57	59	61	63
0″	500	272	192	150	130	108	97	85	70	51	44	40	32	28	22	17	13	11	10	9	7	5	4	3	2	1	—
2	440	270	187	139	112	98	89	68	60	48	39	38	30	26	18	15	12	10	7	7	5	3	2	1			
4	398	260	175	125	108	86	83	58	48	34	31	27	27	24	16	12	9	8	5	4	3						
6	368	255	164	110	101	72	70	40	35	28	25	20	19	18	12	10	5	5	3								
8	350	225	159	98	77	58	43	33	29	16	15	15	13	12	7	5	3										
10	333	208	142	83	63	45	30	20	14	9	8	7	6	5	3												
12	324	185	133	67	51	30	18	14	7	6	3																
14	315	167	116	52	32	21	11	7	4																		
16	304	155	86	40	24	12	5																				
18	301	133	53	21	17	5																					
20	295	104	39	16	9																						
22	285	62	15	6																							
24	275	32	6																								
26	165	16																									
28	60	9																									

Die Curven die die Punkte, an denen der Druck gegen das Kartenblatt gleich ist, verbinden, sind Fig. 3 Taf. I gezeichnet. Die Zahlen, die daselbst horizontal und vertical verzeichnet sind, bedeuten dasselbe wie die Zahlen in der horizontalen und verticalen Colonne der Tabelle III. Die Zahlen, die bei den Curven stehen, bezeichnen die Torsionsgrade, die dem an allen Theilen der Curve bestehenden Drucke entsprechen. An den Punkten, wo sich zwei gerade Linien schneiden, wurden die entsprechenden Zahlen der Tabelle III geschrieben, und die gleichen Zahlen durch Curven verbunden.

Kehren wir jetzt zu der Gleichung bei (16) zurück:

$$\psi = A + B\,lr + C\frac{1}{r^2}.$$

Jene Gleichung bezog sich auf alle Ebenen die vertical auf der Axe des unendlichen Cylinders errichtet sind. Bei unseren Versuchen entspricht indessen nur eine Ebene diesen Bedingungen, nämlich die mittlere; denn in ihr heben sich alle Wirkungen der Ränder des Cylinders auf.

Um die Constanten der Gleichung (16) zu berechnen, wurden die Zahlen aus denen in Tabelle III für die mittlere Ebene verzeichneten ausgewählt, die am leichtesten bestimmt wurden. Es sind die von 18 bis 51. Die übrigen konnten nicht in demselben Grade genau gemessen werden, theils wegen der zu heftigen, theils wegen der zu schwachen Bewegung der Luft. Nach der Methode der kleinsten Quadrate fand ich für die Constanten der Gleichung bei (16)

$$\psi = 0{,}1920 - 0{,}0584\,lr + 215{,}36\frac{1}{r^2}. \quad (18).$$

Die Zahlen für die Winkelgeschwindigkeiten sind auf folgende Weise gefunden worden. Die beobachteten Zahlen für die Torsion wurden radicirt, weil der Widerstand, den ein Körper einem anderen bewegten leistet, proportional ist dem Quadrate der Geschwindigkeit desselben. Die Wurzel wurde dann durch die Entfernung des Kartenblattes von der Axe des Cylinders getheilt, damit man aus der

absoluten Geschwindigkeit die Winkelgeschwindigkeit erhalte. Damit man leichter sieht, bis wieweit die nach der Formel bei (18) berechneten Werthe der ψ mit denen aus den Beobachtungen direct berechneten übereinstimmen, sind sie in Tabelle IV einander gegenübergestellt worden:

Tabelle IV.

Abstand des Kartenblattes von der Axe der Walze	Beobachtete Werthe der Torsion	Werthe von ψ aus den Beobachtungen berechnet	Werthe von ψ aus der Formel (18) berechnet	Differenzen
19''	130	0,6001	0,6162	— 0,0161
21	108	0,4949	0,5022	— 0,0073
23	97	0,4282	0,4156	+ 0,0126
25	85	0,3688	0,3483	+ 0,0205
27	70	0,3099	0,2947	+ 0,0151
29	51	0,2463	0,2513	— 0,0050
31	44	0,2140	0,2155	— 0,0015
33	40	0,1917	0,1854	+ 0,0063
35	32	0,1616	0,1600	+ 0,0016
37	28	0,1430	0,1382	+ 0,0048
39	22	0,1203	0,1194	+ 0,0036
41	17	0,1006	0,1031	— 0,0025
43	13	0,0839	0,0888	— 0,0049
45	11	0,0737	0,0760	— 0,0023
47	10	0,0673	0,0647	+ 0,0026
49	9	0,0612	0,0534	+ 0,0078
51	7	0,0519	0,0450	+ 0,0069

Wir sehen, dafs die Coëfficienten A und B nicht viel von 0 verschieden sind; wir können daher auch hier

$$A = B = 0$$

setzen. Diefs stimmt vollkommen mit der vorher entwikkelten Theorie. Wir finden dann für den Werth

$$C = 201{,}28.$$

In der fünften Tabelle sind die Werthe von ψ, die aus der Gleichung

$$\psi = 201{,}28 \frac{1}{r^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

gefunden sind, mit den aus den Beobachtungen erhaltenen verglichen.

Tabelle V.

Abstände	ψ aus den Versuchen berechnet	ψ nach der Formel (19) berechnet	Differenzen
19″	0,6001	0,5576	+ 0,0425
21	0,4949	0,4565	+ 0,0384
23	0,4282	0,3805	+ 0,0477
25	0,3688	0,3221	+ 0,0467
27	0,3099	0,2762	+ 0,0337
29	0,2463	0,2393	+ 0,0070
31	0,2140	0,2096	+ 0,0044
33	0,1917	0,1848	+ 0,0069
35	0,1616	0,1643	— 0,0027
37	0,1430	0,1469	— 0,0039
39	0,1203	0,1323	— 0,0120
41	0,1006	0,1170	— 0,0164
43	0,0839	0,1089	— 0,0250
45	0,0737	0,0994	— 0,0257
47	0,0673	0,0912	— 0,0239
49	0 0612	0,0829	— 0,0217
51	0,0519	0,0773	— 0,0254

In der mittleren Ebene sind also die Winkelgeschwindigkeiten der Luft umgekehrt proportional dem Abstande des Kartenblattes von der Axe, die absolute Geschwindigkeit also proportional der ersten Potenz des Abstandes.

Die geringe Differenz und besonders die nicht alternirenden Vorzeichen derselben möchten wohl ihre Ursache darin haben, dafs etwa 9′ vom Cylinder entfernt die Zimmerwand sich befand. Diese wird die Luft in ihrer Bewegung auf dieselbe Weise hemmen, wie der Cylinder sie in Bewegung setzt. Die Beobachtungen müssen also zu klein ausfallen, was auch in der That stattfand.

Um das Gesetz zu finden, das die Winkelgeschwindigkeit der Luft mit der des Cylinders verbindet, habe ich drei Beobachtungsreihen bei verschiedenen Geschwindigkeiten gemacht, deren Resultate in Tabelle VI zusammengestellt sind.

Tabelle VI.

Abstände des Kartenblattes von der Axe	Der Cylinder machte 6,3 Umdrehungen in 1″. Beobachtete Torsion	ψ_1	Der Cylinder machte 9,3 Umdrehungen in 1″. Beobachtete Torsion	ψ_2	Der Cylinder machte 11,3 Umdrehungen in 1″. Beobachtete Torsion	ψ_3
19°	100°	0,5263	245°	0,8238	310°	0,9267
21	87	0,4442	210	0,6900	240	0,7377
23	72	0,3689	165	0,5585	215	0,6375
25	63	0,3175	130	0,4561	180	0,5366
27	56	0,2772	120	0,4057	160	0,4685
29	45	0,2313	115	0,3698	140	0,4080
31	35	0,1908	100	0,3226	128	0,3650
33	27	0,1575	93	0,2875	112	0,3207
35	22	0,1340	83	0,2603	103	0,2900
37	20	0,1209	68	0,2229	93	0,2606
39	18	0,1088	55	0,1902	85	0,2364
41	15	0,0945	48	0,1690	76	0,2126
43	13	0,0839	42	0,1507	65	0 1875
45	9	0,0667	34	0,1296	58	0,1692
47	8	0,0602	28	0,1126	51	0,1519
49	7	0,0540	25	0,1020	46	0,1384
51	5	0,0438	23	0,0940	35	0,1160

Wenn wir alle Werthe der ψ addiren, erhalten wir:

$$\Sigma\psi_1 = 3{,}28 \quad \Sigma\psi_2 = 5{,}345 \quad \Sigma\psi_3 = 6{,}2.$$

Es ist beinahe

$$\frac{3{,}3}{6{,}3} = \frac{5{,}3}{9{,}3} = \frac{6{,}2}{11{,}3},$$

wo im Nenner die zu den ψ gehörigen Geschwindigkeiten der Walze stehen. Es ist also die Geschwindigkeit der Luft proportional der des Cylinders.

Zum Schlusse sey es uns gestattet, die Hauptresultate hinzustellen.

1) Wenn wir einen Cylinder drehen, so hängt nach einer kurzen Zeit die Geschwindigkeit der Luft nicht mehr von der Constanten der inneren Reibung ab.

2) Von den Rändern der Walze strömt die Luft der mittleren Ebene zu. Hier verläſst sie die Walze wieder. An den Rändern selbst ist die Winkelgeschwindigkeit der Luft gleich Null.

3) In der mittleren Ebene ist die Winkelgeschwindigkeit an einem Punkte umgekehrt proportional dem Quadrate des Abstandes desselben von der Drehungsaxe.

4) Die Winkelgeschwindigkeit der Luft ist der der Walze proportional.

II. *Ueber das Verhalten der Chromsäure und der Uebermangansäure gegen die niederen Oxydationsstufen des Eisens, Arsens und Antimons; von F. Kessler.*

Im 95. Bande dieser Annalen S. 204 bis 225 beschrieb ich eine Methode, nach welcher man Arsen und Antimon in Verbindungen vermittelst Chromsäure und Eisenoxydul bestimmen kann. Diese Methode habe ich angewendet, um in einer im 113. Bande dieser Annalen, S. 134 bis 155, erschienenen Abhandlung die Atomgewichte des Arsens, Antimons und Chroms festzustellen.

Zwischen dem Erscheinen der genannten beiden Theile meiner Untersuchungen sind von mehreren Seiten gegen die Genauigkeit des von mir gegebenen analytischen Verfahrens Einwürfe erhoben worden, welche ich bei der Abfassung des zweiten Theiles nicht unerwidert gelassen haben würde, wenn sie mir sämmtlich zu jener Zeit bekannt gewesen wären. Es haben sich namentlich Mohr (Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrirmethode, Aufl. 1 S. 371), Fresenius (Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, Aufl. 4 S. 264, 273, 768), Lenssen (Journal für praktische Chemie, Bd. 78 S. 197 und 198) gegen die Methode ausgesprochen. Nun hat zwar keiner der genannten Chemiker seine Behauptungen durch directe Versuche unterstützt, sondern, so weit überhaupt Versuche angestellt wurden, hat man es

für hinreichend befunden, aus ähnlichen Methoden Schlüsse nach der Analogie zu ziehen. Ich brauchte deshalb zur Vertheidigung gegen jene Einwürfe eigentlich nur auf das Unzureichende der Beweisführung aufmerksam zu machen. Indessen bin ich dadurch veranlafst worden, zunächst das von mir gegebene Verfahren in seiner ursprünglichen Gestalt von Neuem zu prüfen und positive Beweisgründe für die Richtigkeit desselben vorzulegen. Sodann, eingehend auf die Abänderungen, welche Hr. Lenssen an diesem Verfahren gemacht und es auf widersinnige Weise zu einem ungenauen gestempelt, habe ich mich mit den Reactionen der Uebermangansäure auf Eisenoxydul, arsenige Säure und Antimonoxyd, so wie mit dem Einflusse der Weinsteinsäure auf diese Reactionen beschäftigt.

Die hierbei gemachten Erfahrungen können zusammengefafst werden in den nachstehenden Sätzen, welchen im weiteren Verlaufe dieser Mittheilungen die Belege folgen.

1. Eisenoxydul und Chromsäure zerlegen sich bei Gegenwart sowohl von Salzsäure als von Schwefelsäure innerhalb weiter Gränzen der Verdünnung in constantem Verhältnifs.

2. Die Oxydation der arsenigen Säure durch Chromsäure in schwefel- oder salzsauren Auflösungen wird, wenn das Mengenverhältnifs des Wassers zur Säure eine leicht innezuhaltende Gränze nicht übersteigt, bei einem kleinen durch Zurückmessen mittelst Eisenoxydul zu findenden Ueberschuss von Chromsäure in kurzer Zeit, einer halben Minute, vollendet. Bei gröfserer Verdünnung wird, um die Oxydation zu beenden, ein gröfserer Ueberschufs von Chromsäure oder längere Zeit erfordert.

3. Antimonoxyd verhält sich gegen Chromsäure analog der arsenigen Säure, mit dem Unterschiede, dafs es sich in concentrirten Lösungen etwas schneller, in verdünnten langsamer als jene oxydirt.

4. Arsenige Säure und Antimonoxyd in salzsaurer Auflösung werden durch den Sauerstoff der Luft nicht bemerkbar oxydirt.

5. Eisenoxydul und Uebermangansäure zerlegen sich bei Gegenwart von Schwefelsäure in fast constantem Verhältnifs, d. h. bei gleichen Verdünnungen erhält man gleiche Resultate, bei wechselnden sehr wenig differirende. Bei Gegenwart von Salzsäure jedoch wird ein Theil der Uebermangansäure durch die Oxydation des Eisenoxyduls disponirt, sich mit Salzsäure zu Chlor und Manganoxyd zu zerlegen. Daher stimmen in diesem Falle schon die bei gleichen Verdünnungen erhaltenen Resultate nicht immer überein, bei wechselnden differiren sie erheblich. Durch die Gegenwart schwefelsaurer Salze läfst sich die in salzsauren Lösungen anomale Zersetzung zum grofsen Theil, aber nicht vollständig heben.

6. Arsenige Säure wird durch Uebermangansäure vollständig und in kürzerer Zeit als durch Chromsäure oxydirt. Die Uebermangansäure wird dabei jedoch theils zu Oxydul, theils zu Oxyd reducirt. Das Verhältnifs, in welchem beide Oxydationsstufen entstehen, ist theils von der Concentration, theils von der Art des Zusammentretens des Oxydations- und Reductionsmittels abhängig; daher die Reaction zu einer volumetrischen Bestimmung des Arsens nicht geeignet. Bei Gegenwart von Schwefelsäure kann man jedoch durch doppeltes Zurückmessen mittelst Eisenoxydul und Uebermangansäure die arsenige Säure genau bestimmen.

7. Antimonoxyd und Uebermangansäure zerlegen sich in stark salzsauren Auflösungen innerhalb hinreichend weiter Gränzen vollständig zu Antimonsäure und Manganoxydul. Sind aber Wasser und Säure in solchem Verhältnifs vorhanden, dafs die Lösungen sich nahe demjenigen Punkte befinden, wo durch weitere Verdünnung eine Zersetzung des Antimonchlorids eintritt, so wird einerseits nicht die ganze Menge des Antimonoxyds oxydirt, andererseits die Uebermangansäure zu einem sehr kleinen Theile zu Manganoxyd reducirt; wodurch Fehler in entgegengesetzter Richtung entstehen können.

8. Die Gegenwart der Weinsteinsäure übt auf die meisten der vorher erwähnten Processe einen mehr oder we-

niger störenden Einflufs aus. Insbesondere ist dieser bei der Reaction zwischen Eisenoxydul und Chromsäure so grofs, dafs die Wirkung der Weinsteinsäure in den unter 2. und 3. angeführten Fällen nicht näher untersucht werden kann.

9. Antimonoxyd und Uebermangansäure zerlegen sich jedoch bei Gegenwart von nur soviel Weinsteinsäure als im Brechweinstein und den analog zusammengesetzten Salzen mit Antimonoxyd verbunden vorkommt, in salzsauren Auflösungen innerhalb gewisser Gränzen der Verdünnung vollkommen normal; daher das Antimonoxyd in diesen Verbindungen direct durch Uebermangansäure bestimmt werden kann.

Ehe ich zur Beschreibung der Versuche übergehe, bemerke ich über die bei Anstellung derselben getroffenen Maafsregeln noch Folgendes.

Um mit Lösungen von absolut bestimmtem Gehalt zu arbeiten ist erstens die Anwendung chemisch reiner Substanzen, dann die genaue Uebereinstimmung der verschiedenen Mefsgefäfse unter einander, endlich eine sehr sorgfältige Aufbewahrung der einmal hergestellten Flüssigkeiten erforderlich. Da es aber bei der vorliegenden Arbeit nur auf eine Vergleichung von in nahezu derselben Zeit, d. h. in einem Raume von 4 bis 5 Stunden, angestellten Versuchen ankam, so glaubte ich von obigen Bedingungen absehen und mich mit einer relativen Titerstellung begnügen zu dürfen. Nur habe ich mich davon überzeugt, dafs die angewendete Schwefelsäure und Salzsäure frei von reducirenden oder oxydirenden Substanzen waren, und durch eine besondere Versuchsreihe (vgl. §. 5 Sept. 24), dafs das meistentheils zu den Verdünnungen gebrauchte Wasser (aus der hiesigen Leitung) keinen Unterschied gegen frisch destillirtes Wasser zeigte. Auch wurde die Uebereinstimmung der verschiedenen Theile jeder einzelnen Burette unter sich durch eine 1 CC. Pipette controlirt.

Um aber die Stärke der gebrauchten Flüssigkeiten an-

nähernd anzugeben, bezeichne ich dieselben in der von Mohr eingeführten Weise. Beispielsweise bedeutet »Zehntel Arsenlösung« eine solche, von welcher 1 CC. so viel Sauerstoff aufnimmt, als im Stande ist *ungefähr* ein Zehntel Milligramm Wasserstoff zu oxydiren usw., und ist es nur dem Nichteinhalten oben genannter Bedingungen zuzuschreiben, wenn an einem Tage 10 CC. der »Zehntel Arsenlösung« 19,69 CC. Chromsäurelösung, 10 CC. der »Zehntel Eisenlösung« dagegen 20,075 CC. verbrauchten.

Der Kürze wegen bezeichne ich ferner mit

Schwefelsäure eine Mischung von 1 Volum reinem Hydrat mit 4 Volum Wasser, spec. Gew. 1,23;

Salzsäure reine Chlorwasserstoffsäure, spec. Gew. 1,12;

Zehntel Eisenlösung eine Lösung von 5,65 Gramm Eisendraht in 100 CC. obiger Schwefelsäure, filtrirt und auf 1 Liter verdünnt;

Vierzigstel und *Fünfzigstel Eisenlösung* oder *Hülfseisenlösung* die vorige auf ungefähr das vier-, resp. fünffache verdünnt;

Zehntel Arsenlösung eine Lösung von 3 Gramm käuflicher arseniger Säure in 60 CC. Salzsäure auf 600 CC. verdünnt;

Zehntel Antimonlösung eine Auflösung von 5,4 Gramm officinellem (eigentlich nur 4,5 Gramm reinem) Antimonoxyd in 200 CC. Salzsäure auf 600 CC. verdünnt;

α Manganlösung eine mit etwas überschüssiger verdünnter Schwefelsäure versetzte Lösung von Chameleonschmelze; letztere erhalten aus 2 Th. Braunstein, 2 Th. Aetzkali, 1 Th. chlorsaurem Kali;

β Manganlösung dieselbe von, ohne chlorsaures Kali dargestellter, Chamaeleonschmelze;

γ Manganlösung eine zu dem jedesmaligen Zwecke beliebig verdünnte Lösung von 3 Gramm reinem übermangansaurem Kali und 10 CC. obiger Schwefelsäure.

Weinsteinsäurelösung eine Lösung von 3,75 Gramm krystallisirter Säure auf 100 CC. verdünnt.

Unter den nicht weiter benannten Zahlen sind Cubiccentimeter zu verstehen.

Die constanten Mengen der Zehntellösungen wurden immer in, vorher mit der bezüglichen Lösung ausgespülten, Vollpipetten abgemessen.

§. 1. Eisenoxydul und Chromsäure.

Die Reaction dieser beiden Stoffe bildet die Grundlage der hier zu prüfenden Methoden. Es ist deshalb wichtig, zu ermitteln, ob die Zersetzung bei allen das gewöhnliche Maafs nicht überschreitenden Verdünnungen mit gleicher Vollständigkeit eintrete.

Ich habe bereits früher hierauf bezügliche Versuche bei Gelegenheit einiger Bemerkungen über die Zinnoxydul-Chromsäure-Reaction (Pogg. Ann. Bd. 96 S. 338) veröffentlicht. Es wurden dabei zu Mischungen von 20 Salzsäure mit 100, resp. 500 Wasser 5 CC. einer Eisenlösung, deren Titer etwa zwei Fünfzehntel war, gesetzt, und die Menge der zur Oxydation erforderlichen Chromsäure ermittelt, sodann wieder 5 CC. Eisenlösung u. s. f., bis im Ganzen je 50 CC. Eisenlösung verbraucht waren. Der Chromsäureverbrauch ergab sich als durchgehends constant.

Indem ich aber nun die Lösungen mindestens $2\frac{1}{2}$ mal so verdünnt anwendete und die Ablesung (Schätzung) von 0,1 auf 0,05 CC. verschärfte, konnte die Regelmäfsigkeit der Zersetzung von Neuem geprüft werden. Auch habe ich die Constatirung der Beendigung der Reaction zu einer sicherern gemacht.

Zunächst nehme ich die, natürlich frisch bereitete, Kaliumeisencyanidlösung so verdünnt, dafs die Intensität der gelben Färbung merklich abnimmt und dafs, wenn ein Tropfen davon mit der gewöhnlichen Menge der Eisenoxydulfreien Lösung auf der Pallette vermengt wird, die Mischung farblos erscheint. Nun erfordert bei sehr wenig Eisenoxydul enthaltenden Lösungen die Entstehung des Berlinerblau-Niederschlags einige Zeit; doch aber werden nach sehr langem Warten, auch wenn alles Eisenoxydul in Oxyd über-

gegangen ist, die Proben von selbst blau. Die hieraus hervorgehende Unsicherheit vermeidet man, wenn man nach dem Punkte der scheinbar vollständigen Oxydation des Eisens noch etwa 0,5 CC. der Chromsäurelösung, sodann wieder tropfenweise Eisenlösung hinzugefügt, indem man nach jedem Tropfen, oder, falls das Volum der zu prüfenden Flüssigkeit gröſser ist, nach je zwei oder drei Tropfen eine Probe macht. In Folge dessen haben die am wenigsten Eisenoxydul enthaltenden Proben die meiste Zeit um blau zu werden, und, nachdem der Punkt der Neutralität schon überschritten ist, hat man eine Reihe Proben vor sich, von welchen die ersten farblos, sodann eine schwach blau und die folgenden dunkler sind. Man rechnet dann soviel von dem Stande der Eisenlösung ab, als der Menge der Tropfen entspricht, welche nach der letzten farblosen Probe hinzugefügt sind. (In Folge dieses Abzugs erscheinen hier häufig bei den Zahlen der Hülfseisenlösung in der zweiten Decimalstelle alle möglichen Ziffern, während in der That nur 0 oder 5 an der Burette geschätzt wurden). Der Werth eines Tropfens läſst sich, wenn die Ausfluſsröhre befettet ist, mit groſser Schärfe aus einer gröſseren Anzahl derselben bestimmen.

Ich habe also hier immer mit der Hülfseisenlösung zu Ende gemessen und auch eine solche stets zur Bestimmung des Titers der Zehntel Eisenlösung benutzt.

August 13	Beobachtet			Gefunden	
Wasser	Salzsäure	Funfzigstel Eisenlösung	Chromlösung	50 Funfzigst. Eisen äeq. Chromlösung	Mittel
100	10	49,8	19,45	19,53	19,51
100	10	50,0	19,50	19,50	
200	10	49,9	19,40	19,44	19,46
200	10	49,9	19,45	19,49	
400	10	50,0	19,45	19,45	19,43
400	10	50,1	19,45	19,41	
August 18.					
100	20	25,2	10,15	20,14	
100	20	51,5	20,60	20,20	20,14
100	20	50,3	20,20	20,08	

August 18.	Beobachtet			Gefunden	
Wasser	Salzsäure	Funfzigstel Eisenlösung	Chromlösung	50 Funfzigst. Eisen aeq. Chromlösung	Mittel
200	10	51,6	20,75	20,11	20,06
200	10	50,1	20,05	20,01	
Sept. 4.	Schwefelsäure				
50	20	51,1	20,65	20,21	
100	10	51,5	20,85	20,25.	

September 5	Beobachtet				Gefunden	
Wasser	Salzsäure	Zehntel Eisenlösung	Chromlösung	Vierzigstel Eisenlösung	1 Vierzigstel Eisen aeq. Chromlösung	Mittel
50	10		7,10	14,13	0,503	0,503
100	10		7,70	15,24	0,505	
200	10		6,50	12,94	0,502	
	Schwefelsäure					
50	10		8,05	15,93	0,505	
100	10		4,25	8,33	0,498	
200	10		8,05	15,98	0,504	
	Salzsäure				10 Zehntel Eisenlös. aeq. Chromlösung	
100	20	10	20,65	1,11	20,10	
200	10	10	20,35	0,56	20,07	
	Schwefelsäure					
100	20	10	20,10	0,03	20,08	
200	10	10	20,35	0,59	20,05.	

Da die ferneren wesentlich dasselbe Resultat ergebenden Versuchsreihen dieser Art, wie auch schon die von Sept. 5 lediglich Hülfsbestimmungen zu anderen Zwecken waren, so breche ich hier die Mittheilung derselben ab und erwähne mit Uebergehung des Details nur das Gesammtresultat jeder Reihe an den bezüglichen Stellen.

Vergleicht man die Zahlen der Endcolumne jeder Reihe unter sich, so zeigt sich, dafs die vorkommenden Differenzen völlig in das Bereich der Beobachtungsfehler fallen. Es ist also die Eisenoxydul-Chromsäure-Reaction sowohl

bei verschiedenen Verdünnungen als auch bei verschiedenen Säuren in hohem Grade constant.

Sie ist jedoch, wenn man genaue Bestimmungen verlangt, nicht gut anwendbar in dem Falle, wo man das Eisen, ursprünglich als Oxyd gelöst, durch metallisches Zink zu Oxydul reducirt hat. Die Gegenwart des Zinksalzes stört die Kaliumeisencyanid-Reaction, insofern sie bei geringen Mengen von Eisenoxydul die Entstehung grau gefärbter Niederschläge veranlafst. Es dürfte sich deshalb für die Titrirung von Eisenverbindungen mittelst Chromsäure besser diejenige Reductionsmethode eignen, welche ich früher (Pogg. Ann. Bd. 95 S. 223) vorgeschlagen habe. Nach dieser wird eine concentrirte salzsaure Auflösung von Zinnchlorür tropfenweise zu der Eisenoxydlösung, bis diese farblos geworden ist, gesetzt und der kleine Ueberschufs von Zinnchlorür in Chlorid verwandelt durch eine, am besten fast gesättigte, Auflösung von Quecksilberchlorid in Salzsäure, welche man in solcher Menge zu nehmen hat, dafs sich nicht erst Quecksilber, sondern sogleich Quecksilberchlorür bilde. Weder die gelöste Zinnsäure noch das suspendirte Quecksilberchlorür stört im Mindesten die Kaliumeisencyanidreaction. Die Genauigkeit der Methode habe ich a. a. O. durch eine, wie ich glaube, hinreichende Anzahl von Versuchen belegt.

§. 2. Arsenige Säure und Chromsäure.

Ueber die Zersetzung dieser beiden Stoffe habe ich bereits früher ausführliche Versuche angestellt, und mittelst derselben (Pogg. Ann. Bd. 95 S. 204 bis 211) nachgewiesen, dafs, wenn man das aus der Eisenoxydul-Chromsäure-Reaction mit Hülfe des Sauerstoffgehaltes des chlorsauren Kalis berechnete Atomgewicht des zweifach chromsauren Kalis, $KO, 2CrO_3 = 147{,}32$, zu Grunde legt, aus der Arsenigsäure-Chromsäure-Reaction das Atomgewicht des Arsens, $As = 75{,}08$, also sehr nahe gleich dem allgemein als richtig angenommenen, sich ergiebt. Wenngleich das damals von mir gefundene Atomgewicht des Chroms erst

neuerlich von Mohr (Chem. Centralbl. 1861, S. 154) und von Siewert (Zeitschrift für d. ges. Naturwissensch. 1861, S. 530) bestätigt worden ist, so hätten doch die allgemeinen Resultate, meiner Ansicht nach, zunächst ein günstiges Vorurtheil für die Genauigkeit der Bestimmung der arsenigen Säure durch Chromsäure erwecken und mindestens zu einer unparteiischen Prüfung auffordern sollen. Dagegen hat Hr. Mohr (Titrirmethode Aufl. 1, S. 371) bald nach der Bekanntmachung meiner Methode folgende Mängel derselben hervorgehoben: »Man mufs, um die Oxydation der arsenigen Säure zu vollenden, entweder längere Zeit warten oder erwärmen«, ferner »die Ueberführung des Schwefelarsens in arsenige Säure ist vorausgesetzt aber nicht nachgewiesen, da der Verfasser von arseniger Säure ausgeht«. Nun habe ich aber, was den zweiten Vorwurf betrifft, durch die Versuche (31) bis (40) gezeigt, dafs Schwefelarsen, mag es nun aus der Auflösung einer gewogenen Menge von arseniger Säure entweder direct durch HS als AsS_3 gefällt, oder, nachdem die AsO_3 durch CrO_3 in AsO_5 übergeführt war, als $AsS_3 + xS$ niedergeschlagen, oder, nachdem die AsO_3 durch Digestion mit gelbem Schwefelammonium in $3AmS, AsS_5$ übergeführt war, als $AsS_5 + xS$ abgeschieden, oder mag es direct als getrocknetes dreifach Schwefelarsen abgewogen worden seyn: immer durch eine salzsaure Auflösung von Quecksilberchlorid vollständig in arsenige Säure übergeführt und als solche mittelst Chromsäure bestimmt werden könne. Indem sonach Hr. Mohr meine Abhandlung offenbar nur oberflächlich gelesen hat, scheint auch der erstgenannte Vorwurf eine undeutliche Abstraction aus meinen Mittheilungen zu seyn. Ich habe in denselben nirgend eine Erwärmung oder eine längere Wartezeit vorgeschrieben. Allerdings finden sich bei mir Versuche, in welchen arsenige Säure mit *chlorsaurem* Kali und Salzsäure eine Viertelstunde lang erwärmt wurde. Dann aber, wie besonders angegeben ist, kühlte ich die Auflösung ab, ehe der Rest der arsenigen Säure durch Chromsäure bestimmt wurde. Sollten aber von Hrn. Mohr oder

Anderen Versuche angestellt worden seyn, wo man ohne Abwarten oder Erwärmen keine genauen Resultate erlangte, so kann diefs nur dadurch geschehen seyn, dafs man dabei die Lösungen so verdünnt genommen hat, wie ich sie bei meinen früheren Untersuchungen niemals anwendete.

Einer anderen, nicht minder oberflächlichen Kritik der von mir gegebenen analytischen Methoden hat Hr. Fresenius (Anleitung zur quantitativen chem. Analyse Aufl. 4) einen Platz gegönnt. Der Gang der an verschiedenen Stellen des Werkes zerstreuten und deshalb dem Leser nicht auffallenden Schlufsfolgerungen ist in Kürze dieser: S. 768 a. a. O. werden Versuche mitgetheilt, wonach eine Antimonoxydlösung desto mehr Chamaeleon zur Rothfärbung erfordert, je verdünnter oder weniger sauer sie ist. Es wird ohne weitere Versuche anzuführen hinzugesetzt: Chromsäure verhalte sich analog. Nachdem sodann S. 264 mit Verweisung auf diese »Belege« (!) die Methode der Bestimmung des Antimonoxyds durch Chromsäure für ungenau erklärt worden, weil »sich Antimonoxyd in saurer Lösung um so schwieriger durch saures chromsaures Kali oder auch durch Chamaeleon oxydiren läfst, je concentrirter und saurer die Lösung ist«, wird S. 273 mit Verweisung auf dieses Urtheil auch die Bestimmung der arsenigen Säure durch Chromsäure verworfen, weil »diese Methode derjenigen der Bestimmung des Antimonoxyds analog ist«.

Erwägt man nun noch, dafs Hr. Lenssen, welcher sich (Journal f. pr. Chem. Bd. 78 S. 197) als Urheber der bei Fresenius citirten Versuche bekennt, hinzusetzt: »Ich habe die damaligen Versuche jetzt wiederholt und bestätige dieselben durch die nachstehenden Resultate: 1,2 Gramm *Tartarus emeticus* wurden zu $\frac{1}{2}$ Liter gelöst«, u. s. w. — dafs also die zuerst von Hrn. Lenssen gebrauchte Antimonoxydlösung ebenfalls wahrscheinlich eine weinsteinsäurehaltige war, während ich (Pogg. Ann. Bd. 95 S. 216) die Gegenwart der Weinsteinsäure, bei der Antimonoxyd-Chromsäure-Reaction wenigstens, als durchaus verwerflich nach-

gewiesen habe, so mufs man gestehen, dafs Hr. Lenssen in der Kühnheit der Schlüsse das Möglichste geleistet hat. Denn derselbe findet aus dem Verhalten der Uebermangansäure gegen Antimonoxyd bei Gegenwart von Weinsteinsäure, ohne weitere Versuche anzustellen, wie sich arsenige Säure gegen Chromsäure überhaupt verhalte.

Dafs die Oxydation der arsenigen Säure durch Chromsäure nicht augenblicklich erfolge, besonders wenn die Lösungen verdünnt seyen, und dafs man deshalb gut thue, nach dem Hinzusetzen der Chromsäure eine kurze Zeit zu warten, habe ich bereits (a. a. O. S. 205, 206) im Eingange der Beschreibung der Arsenbestimmung erwähnt. Indem ich hierdurch angedeutet zu haben glaubte, dafs man am Besten concentrirte Auflösungen nehme, setzte ich hinzu, dieselben müfsten indessen so verdünnt seyn, dafs die blaue Farbe des Chromoxyds die Wahrnehmbarkeit der Berlinerblaureaction nicht beeinträchtige. Da ich ferner, wie die mitgetheilten Versuchszahlen beweisen, nur mit Quantitäten von über 0,25 bis 10 Gramm arseniger Säure arbeitete und die Auflösung solcher Mengen nicht wenig Salzsäure erfordert, so kann man aus dem Ganzen leicht entnehmen, dafs ich immer stark salzsaure Lösungen (in der That mindestens 1 Volum freie Salzsäure von 1,12 in 5 Volum Flüssigkeit) benutzte, und dafs mir somit die Existenz einer Fehlerquelle gänzlich entgehen mufste, welche bei der Concentration der damals benutzten Maafsflüssigkeiten erst bei einem Wasser-Salzsäure Verhältnifs von 20 : 1 bemerkbar hervorgetreten wäre. Durch die Bemerkungen von Mohr und Fresenius auf die Möglichkeit des Vorhandenseyns einer solchen Fehlerquelle aufmerksam gemacht, stellte ich die nachfolgenden Versuche an.

Die zuerst bereitete Arsenigsäurelösung enthielt 0,035 Gramm in 10 CC. gelöst, indem sie aequivalent einer zur selben Zeit gebrauchten Lösung von Antimonoxyd zu 0,05 Gramm seyn sollte.

August 2.

1 Eisenlösung im Mittel aus drei Versuchen aeq. 0,45 Chromlösung.

	Beobachtet					Gefunden
	Wasser	Salzsäure	Arsenlösung	Chromlösung	Hülfseisenlösung	10 Arsenlösung aeq. Chromlösung
I.	100	20	10	16,25	11,0	11,30
II.	100	10	10	15,65	9,5	11,37
III.	200	20	10	16,40	11,1	11,40
IV.	200	10	10	15,35	9,1	11,25
V.	400	20	10	14,85	7,7	11,38
VI.	400	10	10	15,75	10,3	11,11

Die Zeit, welche hier zwischen dem Zusatz der Chromlösung und der Eisenlösung verflofs, war im Allgemeinen bei den verdünnten Proben etwas länger, aber nicht genau bestimmt. Da indefs der niedere Ausfall der bei VI. gefundenen Menge Chromlösung zeigte, dafs ein Theil der Chromsäure nicht zur Wirkung gekommen war, so wurden folgende Proben mit bestimmter Wartezeit angestellt.

August 13.

1 Eisenlösung im Mittel aus sechs Versuchen aeq. 0,389 Chromlösung.

Beobachtet						Gefunden
Wasser	Salzsäure	Zehntel Arsenlösung	Chromlösung	Zeit	Hülfseisenlösung	10 Zehntel Arsenlösung aeq. Chromlösung
100	20	10	24,05	1'	13,3	18,88
100	20	10	24,00	5'	13,3	18,83
200	20	10	23,70	1'	12,8	18,72
200	20	10	23,85	5'	12,7	18,91
400	20	10	23,60	2'	13,9	18,19
400	20	10	24,30	5'	14,6	18,62.

Indem sich hierdurch deutlicher der Einflufs der Zeit bei der gröfseren Verdünnung herausstellte, wurde zunächst genauer untersucht, ob es möglich sey, bei allen August 2 angewendeten sechs verschiedenen Graden von Verdünnung

die arsenige Säure durch Chromsäure vollständig zu oxydiren und wieviel Zeit dazu erforderlich sey.

August 15.

1 Eisenlösung im Mittel aus zwei Versuchen aeq. 0,390 Chromlösung.

	Beobachtet						Gefunden
	Wasser	Salzsäure	Zehntel Arsenlös.	Chromlösung	Zeit	Hülfseisenlösung	10 Zehntel Arsenlösung aeq. Chromlös.
I. *a.*	100	20	10	23,85	15″	13,2	18,70
b.	100	20	10	23,90	30″	12,9	18,87
c.	100	20	10	23,85	1′	12,8	18,86
d.	100	20	10	24,00	5′	13,2	18,85
II. *a.*	100	10	10	23,95	30″	13,2	18,80
b.	100	10	10	23,80	1′	12,7	18,85
III. *a.*	200	20	10	23,90	1′	13,3	18,71
b.	200	20	10	23,90	2′	12,9	18,87
IV. *a.*	200	10	10	23,90	2′	13,3	18,71
b.	200	10	10	24,05	4′	13,4	18,82
V. *a.*	400	20	10	24,60	4′	15,4	18,59
b.	400	20	10	24,25	8′	14,0	18,79
VI. *a.*	400	10	10	24,90	4′	17,7	18,00
b.	400	10	10	24,70	8′	16,0	18,46
c.	400	10	10	26,00	16′	20,9	18,85.

Es könnte auffallend erscheinen, dafs bei der Verdünnung II, wo doch das Wasser-Säureverhältnifs dasselbe war wie bei III, die Oxydation schneller beendet war, ebenso, wie sie bei IV kürzere Zeit dauerte als bei V. Diefs erklärt sich jedoch einfach dadurch. In beiden Fällen waren ungefähr 6 CC. überschüssige Chromsäurelösung zorhanden, welche bei III und V doppelt so verdünnt als bei II und IV waren, also auch weniger wirken konnten. Zur Bestätigung dieses Grundes genügten die beiden folgenden Versuche, in Zeit und Verdünnung homolog mit III*b* und V*a*, an demselben Tage

	Beobachtet					Gefunden
Wasser	Salzsäure	Zehntel Arsenlös.	Chromlösung	Zeit	Hülfseisenlösung	10 Zehntel Arsenlösung aeq. Chromlös.
200	20	10	19,90	2'	3,7	18,48
400	20	10	29,70	4'	27,8	18,85

So zeigte sich also hierdurch, daſs in der That die Oxydation desto schneller erfolgte, je gröſser die Dichtigkeit der überschüssigen Chromsäure war, und daſs ferner die Menge der freien Salzsäure um ein Bedeutendes die Oxydation beschleunige.

Zur Ergänzung wurde nun noch untersucht, wieviel arsenige Säure in den obigen sechs Fällen unoxydirt blieb, wenn man einen constanten Ueberschuſs von Chromsäurelösung und überall eine gleiche und ziemlich kurze Wartezeit nahm.

August 23.

1 Eisenlösung aus zwei übereinstimmenden Versuchen aeq. 0,403 Chromlösung.

		Beobachtet					Gefunden
	Wasser	Salzsäure	Zehntel Arsenlös.	Chromlösung	Zeit	Hülfseisenlösung	10 Zehntel Arsenlösung aeq. Chromlös.
I.	100	20	10	25,60	30"	15,2	19,47
II.	100	10	10	25,60	30"	15,4	19,39
III.	200	20	10	25,60	30"	16,0	19,15
IV.	200	10	10	25,60	30"	17,3	18,63
V.	400	20	10	25,60	30"	19,9	17,58
VI.	400	10	10	25,60	30"	25,3	15,40

Rechnet man also bei August 15 den Normalverbrauch zu 18,85, bei August 23 zu 19,45 und rundet die Zahlen auf Zwanzigstel CC. ab, so ergiebt sich bei einem constanten Ueberschuſs von etwa 6 CC. Chromlösung der Minderverbrauch derselben in CC. als Function der Verdünnung und der nach ihrem Hinzufügen verflossenen Zeit nach der folgenden Tabelle.

	15″	30″	1′	2′	4′	8′	16′
I.	0,15	0,00	0,00	—	0,00	—	—
II.	—	0,05	0,00	—	—	—	—
III.	—	0,30	0,15	0,00	—	—	—
IV.	—	0,80	—	0,15	0,00	—	—
V.	—	1,85	—	—	0,25	0,05	—
VI.	—	4,05	—	—	0,85	0,40	0,00

Obgleich man aus den vorstehenden Versuchen ersieht, dafs in einer Flüssigkeit, welche ungefähr $\frac{1}{6}$ ihres Volums Salzsäure enthält, die Oxydation der arsenigen Säure bei längerem Warten nicht weiter fortschreitet, und man demnach mit grofser Wahrscheinlichkeit annehmen darf, dafs dann auch keine arsenige Säure mehr vorhanden ist, so könnte doch noch die Frage aufgeworfen werden, ob man in noch concentrirteren Lösungen nicht noch mehr Chromsäure verbrauche. Ich habe deshalb nachträglich folgende Versuche angestellt.

October 22.

1 Eisenlösung, im Mittel aus zwei Versuchen aequiv. 0,500 Chromlösung.

Beobachtet						Gefunden
Wasser	Salzsäure	Zehntel Arsenlös.	Chromlösung	Zeit	Hülfseisenlösung	10 Zehntel Arsenlösung aeq. Chromlös.
0	20	10	25,75	1′	10,0	20,75
0	20	10	25,05	1′	8,5	20,80
0	20	10	25,05	1′	8,6	20,75
100	20	10	25,45	1′	9,4	20,75
100	20	10	24,70	1′	7,9	20,75
100	20	10	24,45	1′	7,4	20,75

An demselben Tage wurde auch noch die Methode angewendet, zu einer nicht erneuerten Flüssigkeitsmischung abwechselnd constante Mengen des Reductionsmittels und der zur Oxydation nöthigen Chromlösung zu setzen. Die bei *einer* Menge von Eisenlösung abgerechneten Tropfen sind natürlich der folgenden wieder hinzugerechnet, wie

sich diefs schon von selbst ergab durch die Differenzen der nach dem Tropfen-Abzuge notirten Stände der Eisenburette, welche nur im Anfang bis 0 gefüllt wurde.

Beobachtet						Gefunden
Wasser	Salzsäure	Zehntel Arsenlös.	Chromlösung	Zeit	Hülfseisenlösung	5 Zehntel Arsenlösung aeq. Chromlös.
100	20	5	13,05	2'	5,1	10,50
	hinzugesetzt	5	13,20	2'	5,5	10,45
		5	12,75	2'	4,5	10,50
		5	13,20	3'	5,3	10,55
		5	17,60	5'	14,1	10,55

Es erscheint also auch hier der Chromsäureverbrauch so genau proportional der Arsenmenge, als sich bei dieser Art von Versuchen erwarten läfst, wobei sich ein einmal gemachter Beobachtungsfehler in entgegengesetztem Sinne auf die nächste Beobachtung überträgt. Der Umstand, dafs die Zahlen der Endcolumne der letzten Versuchsreihe etwas gröfser sind als die Hälften der vorigen, erklärt sich zum grofsen Theil dadurch, dafs nach einem besonderen Versuche der doppelte Inhalt der 5 CC. Pipette, mit Arsenlösung vom spec. Gew. 1,01 gemessen 0,072 Grm. mehr wog als der einfache Inhalt der 10 CC. Pipette.

§. 3. Antimonoxyd und Chromsäure.

Ueber das Verhalten dieser beiden Stoffe sagt Mohr (Titrirmethode, Aufl. 2, S. 262), dadurch zugleich meine Bestimmungsmethode des Arsens erledigend: »Antimonoxyd läfst sich nicht durch Chromsäure bestimmen, weil sich in derselben Flüssigkeit ein Oxyd (Cr_2O_3) und eine Säure (SbO_5) bilden sollen.«

Dieser, vielleicht Allen, welche nur mit den Elementen der Chemie, nicht aber mit der Lenssen'schen Theorie über Alkalipathie und Acidipathie vertraut sind, unverständliche Ausspruch möchte Manchen ganz abschrecken, das zu versuchen, was dadurch für unmöglich erklärt wird. Da ich mich indessen schon vor Jahren mit dieser

Bestimmung des Antimonoxyds durch Chromsäure beschäftigt und mittelst derselben das Atomgewicht des Antimons zuerst sehr nahe, dann beinahe genau so gefunden habe, wie es eine der vorzüglichsten neueren Untersuchungen, die von Dexter ergeben hat, so glaube ich nicht nöthig zu haben, die Frage zu erörtern: ob das Antimonoxyd durch Chromsäure bestimmt werden könne. Ich verweise deshalb einfach auf meine früher angestellten Versuche. Denn Thatsachen wiegen in den exacten Wissenschaften mehr als über willkührliche Begriffe, wie Säure und Basis, angestellte Speculationen, zumal wenn letztere schon in genügender Weise von Andern widerlegt sind (vergl. Löwenthal, Journal f. pract. Chemie Bd. 79, S. 478.)

Dafs ich bei der Prüfung der von mir aufgestellten Methode der Antimonbestimmung nur concentrirte, salzsaure und weinsteinsäurefreie Antimonoxydlösungen anempfohlen, geht ohne weitere Auseinandersetzung aus den betreffenden Stellen meiner Abhandlung (Pogg. Ann. Bd. 95 S. 215 und 216) hervor. Es ist also eben so wenig, wie bei der arsenigen Säure, hier eine Prüfung meiner Methode, sondern nur die Erforschung eines im Allgemeinen interessirenden Verhaltens zweier Stoffe, wenn ich den Gang der Oxydation bei gröfseren Verdünnungen verfolge.

Obgleich vorläufige Versuche mit einer nur 0,05 Grm. (officinelles) Antimonoxyd in je 10 CC. enthaltenden Lösung, bei einer Schätzung der Maafsflüssigkeiten auf 0,1 CC. keine deutlich hervortretende Verschiedenheit des Chromsäureverbrauchs in den bei der arsenigen Säure gebrauchten Verdünnungen gezeigt hatten [1]), so wurden doch, da

1) Zwei Versuchsreihen, *A* und *B* Juli 26 ergaben, bei unbestimmter Wartezeit

Wasser	Salzsäure	Antimonlösung	Chromlösung *A*	Chromlösung *B*
100	20	10	11,3	11,2
100	10	10	11,2	11,2
200	20	10	11,3	11,2
200	10	10	11,3	11,2
400	20	10	11,2	11,2
400	10	10	11,2	11,2

sich inzwischen das Verhalten der arsenigen Säure unter ähnlichen Bedingungen aufgeklärt hatte, die Versuche mit der beinahe doppelt so starken Zehntel Antimonlösung wiederholt.

August 20.

1 Eisenlösung, im Mittel aus zwei Versuchen, aeq. 0,403 Chromlösung

	Beobachtet						Gefunden
	Wasser	Salzsäure	Zehntel Antimonl.	Chromlös.	Zeit	Hülfseisenlösung	10 Zehntel Antimonlös. aeq. Chromlös.
I.	*a.* 100	20	10	24,60	30″	11,2	20,09
	b. 100	20	10	23,10	2′	7,6	20,04
II.	*a.* 100	10	10	23,75	30″	9,4	19,96
	b. 100	10	10	25,25	2′	13,1	19,97
III.	*a.* 200	20	10	25,35	30″	13,9	19,75
	b. 200	20	10	25,00	4′	12,7	19,88
	c. 200	20	10	29,85	8′	24,5	19,98
IV.	200	10	10	24,95	4′	13,2	19,67
V.	*a.* 400	20	10	24,85	2′	13,6	19,37
	b. 400	20	10	29,75	8′	25,5	19,48

August 24.

1 Eisenlösung, im Mittel aus zwei Versuchen, aeq. 0,418 Chromlösung.

	Beobachtet						Gefunden
	Wasser	Salzsäure	Zehntel Antimonl.	Chromlös.	Zeit	Hülfseisenlösung	10 Zehntel Antimonlös. aeq. Chromlös.
I.	100	20	10	25,00	30″	11,6	20,15
II.	*a.* 100	10	10	25,00	30″	11,8	20,07
	b. 100	10	10	25,00	2′	11,6	20,15
III.	*a.* 200	20	10	25,00	30″	12,3	19,86
	b. 200	20	10	25,00	2′	12,1	19,94
	c. 200	20	10	25,00	8′	12,1	19,94
IV.	*a.* 200	10	10	25,00	30″	12,9	19,61
	b. 200	10	10	25,00	8′	12,4	19,82
V.	*a.* 400	20	10	25,00	30″	13,4	19,40
	b. 400	20	10	25,00	16′	13,1	19,52
VI.	*a.* 400	10	10	25,00	30″	14,2	19,06
	b. 400	10	10	25,00	32′	12,8	19,65

Die Mischungen waren stets, um eine allzustarke Trübung zu vermeiden, so bereitet, dafs zuerst Salzsäure und Antimonlösung vermengt und sodann Wasser hinzugesetzt wurde. Die verschiedenen Verdünnungen zeigten folgende Erscheinungen:

I, III, V waren klar und blieben so während der ganzen Operation.

II war trübe, wurde trüber beim Zusatz der Chromlösung, schliefslich klar.

IV war sehr trübe, wurde schliefslich fast klar.

VI war sehr trübe und blieb auch nach dem Zusatz der Chromlösung unklar.

In ähnlicher Weise, wie vorher bei der arsenigen Säure zusammengestellt, ergeben die vorstehenden Versuche den Minderverbrauch der Chromsäurelösung als Function der Verdünnung

	30″	2′	4′	8′	16′	32′
I.	0,00	0,00	—	—	—	—
II.	0,10	0,05	—	—	—	—
III.	0,30	0,20	0,15	0,20	—	—
IV.	0,50	—	0,40	0,35	—	—
V.	0,75	0,70	—	0,60	0,65	—
VI.	0,75	—	—	—	—	0,50

Aus der Vergleichung dieser Tabelle mit der entsprechenden für arsenige Säure ergiebt sich die auch für das Auge beim Chromsäurezusatz auffallende ungleich leichtere, momentane Oxydation des Antimonoxyds. Dagegen bleibt diese, auch bei längerer Wartezeit fast auf der einmal erreichten Stufe stehen, während die der arsenigen Säure bis zur Vollendung langsam fortschreitet. Ein gröfserer Ueberschufs von Chromsäure, wie bei Aug. 20, III*c* und V*b* ist nicht von bedeutendem Einflufs.

Um zu ermitteln, ob die bei der Verdünnung I erforderliche Chromsäuremenge das Maximum überhaupt sey, waren bereits Aug. 20 folgende Versuche gemacht, in welchen das Wasser, wie in der ursprünglich von mir ange-

gebenen Methode, erst nach dem Zusatz der Chromsäurelösung in der notirten Zeit hinzugebracht wurde.

August 20.

1 Eisenlösung aeq. 0,403 Chromlösung. 10 Zehntel Antimon bei I. hatten erfordert im Mittel aus zwei Versuchen 20,06 Chromlösung.

Beobachtet						Gefunden
Salzsäure	Zehntel Antimonlös.	Chromlösung	Zeit	Wasser	Hülfseinsenlös.	10 Zehntel Antimonlösung aeq. Chromlös.
20	10	23,55	0'	50	8,5	20,12
20	10	24,20	1'	50	10,2	20,09
20	10	23,95	2'	50	9,7	20,04
20	10	24,60	0'	200	11,2	20,09
20	10	20,90	0'	400	2,2	20,01
10	10	21,00	30"	50	2,3	20,07
10	10	23,50	30"	200	8,6	20,03

Die Uebereinstimmung dieser Zahlen mit der vorher gefundenen beweist, dafs die Chromsäuremenge, welche bei der Mischung I. verbraucht wurde, auch die normale ist.

Um den etwaigen Einflufs der absoluten Vermehrung der Mischung 5 Wasser auf 1 Säure zu untersuchen, wurde an demselben Tage noch

Beobachtet						Gefunden
Wasser	Salzsäure	Zehntel Antimonlös.	Chromlösung	Zeit	Hülfseisenlös.	10 Zehntel Chromlösung aeq. Chromlös.
200	40	10	24,25	30"	10,3	20,10
400	80	10	26,50	30"	16,0	20,05

Später wurden, als Hülfsversuche für andere Zwecke, diese Oxydationen auch in einer etwas veränderten Gestalt wiederholt.

September 25.

1 Eisenlösung im Mittel aus vier Versuchen aeq. 0,530 Chromlösung.

Beobachtet						Gefunden	
Wasser	Salzsäure	Zehntel Antimonlös.	Chromlösung	Zeit	Hülfseisenlös.	Zehntel Antimonlösung aeq. Chromlös.	Summe
100	20	5	11,96	0	3,92	9,88	
hinzugesetzt		5	13,10	1'	6,16	9,84	39,44
		5	11,64	2'	3,30	9,89	
		5	14,52	2'	8,84	9,83	
100	20	2×5	24,06	0	8,22	19,70	39,62
hinzugesetzt		2×5	25,40	2'	10,34	19,92	
100	20	4×5	45,38	2'	11,04	39,53.	

Ferner, mit nachherigem Wasserzusatz, an demselben Tage.

Beobachtet						Gefunden
Salzsäure	Zehntel Antimonlös.	Chromlösung	Zeit	Wasser	Hülfseisenlös.	20 Zehntel Antimonlösung aeq. Chromlös.
20	4×5	45,92	0	100	11,76	39,67
20	4×5	44,64	0	400	9,92	39,38

Sieht man von den Differenzen (den gröfsten welche ich überhaupt jemals erhalten habe) der beiden letzten Versuche ab, so ergiebt sich aus dem Vorstehenden, dafs in einer Mischung von 100 CC. Wasser und 20 CC. Salzsäure noch bis zu 150 Mllgrm. Antimonoxyd mit einer Genauigkeit von 1 Mllgrm. bestimmt werden können. Da nun bei der Anwendung der Methode (Auflösung von Schwefelantimon in Salzsäure) gar keine Beschränkung in Bezug auf das Säureverhältnifs gegeben ist, so wird man immer am Besten thun, bei der Oxydation mittelst Chromsäure-Lösungen anzuwenden, welche etwa gleiche Volumina Wasser und Säure enthalten und erst später diese mit Wasser zu verdünnen.

§. 4. Verhalten des Sauerstoffs der Luft gegen salzsaure Antimonoxyd- und Arsenigsäure-Lösungen.

Bei einer Reihe von Versuchen, in denen das Atomgewicht des Antimons bestimmt werden sollte aus der Menge

von Gold, welche durch eine bestimmte Menge von Antimon aus einer Lösung von Kaliumgoldchlorid niedergeschlagen wird, erhielt Dexter (Pogg. Ann. Bd. 100 S. 568 bis 571) sehr wenig übereinstimmende Resultate. Derselbe kommt in einer in diesem Jahre erschienenen Abhandlung »*Remarks upon the recent determinations of the atomic weight of antimony. Cambridge. U. S.* 1862« (auch *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences. vol. V, p.* 359 — ?) auf diese Versuche zurück und ist, wie auch früher, geneigt, die Quelle dieser Ungenauigkeit, zum Theil wenigstens, in der freiwilligen Oxydirbarkeit des dreifach Chlorantimons an der Luft zu suchen. »Eine Auflösung von $Sb\,Cl_3$ in verdünnter Salzsäure, die mit metallischem Antimon gekocht worden ist, bis sie, mit Iodkalium und Stärkekleister gemischt, im ersten Augenblick keine blaue Färbung erzeugt, bekommt diese Eigenschaft, wenn man sie einige Secunden der Luft aussetzt«.

Wenngleich hiernach die freiwillige Oxydation des Antimonoxyds in salzsaurer Lösung nicht zu leugnen ist, so darf man doch, in Betracht der sehr grofsen Empfindlichkeit der Iod-Stärkereaction einwenden, diese Oxydation sey vielleicht quantitativ nicht so bemerkbar, um deshalb alle diejenigen Versuche zu verwerfen, in denen die Sauerstoffmenge bestimmt wurde, welche in Salzsäure gelöstes Antimonoxyd braucht, um sich in Antimonsäure zu verwandeln. Da die meinigen über das Antimon ohne Ausnahme in diese Classe gehören, so war es von Interesse für mich, die Existenz eines solchen Fehlers durch einen directen Versuch zu entscheiden.

August 20. Zugleich mit einer der abgemessenen Proben Antimonlösung (*A*) wurden zwei andere (*B*) und (*C*), jede zu 10 CC. abgemessen. (*A*) wurde sofort titrirt, (*B*) mit 10 CC. Salzsäure vermischt, (*C*) ohne Salzsäure in offenen Gläsern hingestellt und diese zur Erneuerung der Flüssigkeitsoberfläche öfters bewegt. Nach 2 Stunden wurde (*C*) ebenfalls mit 10 CC. Salzsäure vermischt und beide auf dieselbe Weise wie (*A*) titrirt. Es ergab sich

August 20.

1 Eisenlösung aeq. 0,403 Chromlösung (vgl. §. 3).

Beobachtet						Gefunden
Salzsäure	Zehntel Antimonlös.	Chromlösung	Zeit	Wasser	Hülfseisenlös.	10 Zehntel Antimon aeq. Chromlös.
(*A*) 10	10	21,00	30″	50	2,3	20,07
(*B*) 10	10	21,40	30″	50	3,2	20,11
(*C*) 10	10	20,90	30″	50	2,1	20,05.

Wenn also, wie die Uebereinstimmung der letzten drei Zahlen beweist, die Oxydation innerhalb 2 Stunden nicht bemerkbar wird, so ist gewifs die Sauerstoffaufnahme, welche etwa zwischen der Auflösung des Antimonoxyds und der unmittelbar darauf erfolgenden volumetrischen Oxydation stattfinden könnte, quantitativ zu vernachlässigen.

In meiner letzten Abhandlung (Pogg. Ann. Bd. 113 S. 146) habe ich aber bereits hervorgehoben, dafs Antimonmetall von lufthaltiger Salzsäure mit Leichtigkeit gelöst werde, so zwar, dafs die ablaufende Flüssigkeit sofort mehrere Tropfen der verhältnifsmäfsig concentrirten (Achtel-) Chromlösung, welche ich früher benutzte, zu entfärben im Stande war. Es dürfte mithin diese Reaction allein schon hinreichend gewesen seyn, die bedeutenden Schwankungen in den von Dexter erhaltenen Resultaten zu veranlassen. Wenn daher nicht etwa Antimonsuperchlorid wie freies Chlor auf metallisches Gold wirkt, so würde es durch die Herstellung etwas gröfserer Mengen ganz reinen Antimonoxyds vielleicht gelingen, das Atomgewicht des Antimons durch das des Goldes zu controliren.

Der Vollständigkeit wegen habe ich es nicht unterlassen, auch zur Ermittelung der etwa stattfindenden Oxydation der in Salzsäure gelösten arsenigen Säure — für alkalische Lösungen habe ich sie bereits früher bestimmt — Versuche anzustellen.

October 22. Während der an diesem Tage angestellten sechs Versuche (vergl. §. 2), welche 10 Zehntel Arsenlösung aeq. 20,76 Chromlösung ergaben, wurden zwei Pro-

ben in offenen Gläsern stehen gelassen und erst nach vier Stunden titrirt. Es ergab sich:

(1 Eisenlösung aeq. 0,500 Chromlösung)

Beobachtet						Gefunden
Wasser	Salzsäure	Zehntel Arsenlös.	Chromlösung	Zeit	Hülfseisenlös.	10 Zehntel Arsenlösung aeq. Chromlös.
0	20	10	25,65	1'	9,8	20,75
100	20	10	24,65	1'	7,9	20,70

Es wird demnach arsenige Säure in salzsaurer Lösung ebenso wenig als Antimonoxyd durch den Sauerstoff der Luft oxydirt.

§. 5. **Eisenoxydul und Uebermangansäure bei Gegenwart von Schwefelsäure und Salzsäure.**

Zum genaueren Studium des Verhaltens dieser beiden Körper wurde ich geführt dadurch, dafs ich versuchte, Eisenoxydul zum Zurückmessen der zur vollständigen Oxydation von arseniger Säure oder Antimonoxyd überschüssig verwendeten Uebermangansäure zu benutzen. Die hierbei erhaltenen Resultate stimmten nicht genügend unter einander sowohl als mit den mittelst Chromsäure erhaltenen überein. Hierdurch ward ich aufmerksam gemacht auf die bisweilige Verschiedenheit gleichzeitig beobachteter Relationen zwischen Eisenlösung und Manganlösung, welche ich, da ich mich früher nicht damit beschäftigt und auch in Lehrbüchern die Anwendung der Salzsäure durchaus nicht widerrathen, sondern bei Eisenerzen sogar vorgeschrieben ist (vergl. Mohr Titrirmethode, Aufl. 4, S. 161), bis dahin bei Gegenwart von Salzsäure bestimmt hatte. Die bei einer systematisch veränderten Verdünnung nun deutlicher hervortretende Unregelmäfsigkeit lenkte mich auf den allerdings nicht bestätigten Verdacht, dafs auch bei Schwefelsäure etwas Aehnliches stattfinden möge, und dafs alle mit Chamaeleon angestellten Analysen unrichtig seyn könnten. Ich verglich daher den Einflufs beider Säuren auf die Eisenoxydul-Uebermangansäurereaction.

Die Färbungen nahm ich möglichst schwach — in einem sehr hellen, dem directen Sonnenlichte nicht ausgesetzten Local — und obgleich ich anfänglich keine (späterhin immer besonders bemerkte) Correction wegen der zur Färbung erforderlichen Menge Manganlösung anbrachte, so zeigte sich, dafs diese die hervortretenden grofsen Differenzen nur unerheblich vermindert haben würde.

August 12.

Drei Beobachtungsreihen *a*, *b*, *c*.

Wasser	Salzsäure	Funfzigstel Eisenlösung	α Manganlösung *a*	*b*	*c*	Mittel
100	10	50	19,25	19,35	19,15	19,25
200	10	50	19,25	19,75	19,80	19,60
400	10	50	20,00	19,80	19,95	19,92.

Es werden also nicht einmal bei ein und derselben Verdünnung annähernd gleiche Zahlen erhalten, so dafs ungeachtet des mit der Verdünnung im Allgemeinen zunehmenden Verbrauchs der Manganlösung doch auch, wie z. B. bei I*a* und II*a*, und bei II*c* und III*b* — zufällig — gleiche Zahlen erhalten werden können.

August 23.

Wasser	Salzsäure	Funfzigstel Eisenlösung	α Manganlösung
100	20	50	19,9
100	10	50	19,6
200	20	50	20,3
200	10	50	20,2
400	20	50	21,2
400	10	50	21,3.

Hiernach scheint die Menge der Säure von minderem Einflufs zu seyn als die des Wassers.

August 31.

Wasser	Salzsäure	Zehntel Eisenlösung	β Manganlösung
100	10	10	25,25
200	20	10	25,65
400	40	10	26,15.

Hiernach scheint der Verbrauch durch Vermehrung einer constanten Mischung ebenfalls zuzunehmen.

Zur Vergleichung des Einflusses der Schwefelsäure oder Salzsäure wurde erhalten

August 24.

Wasser	Säure	Zehntel Eisenlösung	bei Schwefelsäure	bei Salzsäure	
			α Manganlösung		
100	20	10	18,90	19,60	19,40
300	10	10	18,95	19,75	19,75.

Es sind also die Mengen der Manganlösung bei Schwefelsäure noch nahe constant in solchen Verschiedenheiten der Verdünnung, wo bei Salzsäure sich schon erhebliche Differenzen zeigen. Auch braucht man auf gleiche Mengen Eisenlösung bei Salzsäure im Allgemeinen beträchtlich mehr Manganlösung als bei Schwefelsäure.

Um die Ursachen der bei Salzsäure während des Sättigens hervortretenden gelben Färbung und des dabei bemerkbaren Chlorgeruchs zu ermitteln, wurde angestellt

August 31.

	Wasser	Säure	Zehntel Eisenlösung	bei Schwefelsäure	bei Salzsäure	
				β Manganlösung		
				a	*b*	*c*
I.	100	20	10	24,40	25,20	24,90
II.	150	10	10	24,45	25,35	25,55
III.	400	10	10	24,45	25,85	26,00

in der Reihenfolge I, *a*, *b*, *c*; II usw. Nach kurzer Zeit, wo I*a*, II*a*, III*a* noch roth waren, zeigten sich I*b* und *c* stark grünlich gelb gefärbt und nach Chlor riechend; II*b* und *c* schwächer gelb und weniger nach Chlor riechend; III*b* und *c* fast farblos und schwach nach Chlor riechend. Darauf wurden zu I*a* noch 20 Salzsäure, zu I*b* noch 20 Schwefelsäure gesetzt. Beide Proben waren nun gleich stark gelb gefärbt, aber nur die zweite nach Chlor riechend. Nach einer Stunde hatte sich in III *b* und *c* ein starker braungelber Niederschlag gebildet; während die übrigen Proben klar und entfärbt waren.

Demnach wird die gelbe Färbung hauptsächlich von Eisenchlorid, die Chlorentwickelung aber nicht von dem überschüssigen zur Färbung verwendeten Theile der Manganlösung veranlafst. Auch kann man eine der obengenannten Mischungen von Wasser und Salzsäure mit einer grofsen Menge von Manganlösung vermischen, ohne dafs eine Chlorentwickelung eintritt. Diese ist also auch nicht eine Folge der directen Reaction von HCl auf Mn_2O_7, sondern es mufs erst die Zersetzung von FeO und Mn_2O_7 einen Theil der letzteren disponiren, sich mit HCl zu Cl, Mn_2O_3 und HO zu zerlegen.

Um den Gang der Oxydation zunächst bei Schwefelsäure zu beobachten und auch etwaige Unterschiede zwischen dem bisher ausschliefslich zu den Versuchen benutzten Quellwasser und destillirtem Wasser zu ermitteln, wurde auf folgende Weise verfahren:

September 17.

	Vierzigstel Eisenlösung (Burette)	bei Quellwasser 100 Wasser 20 Schwefels. β Manganlösung	bei Quellwasser 200 Wasser 10 Schwefels. β Manganlösung	bei destillirtem Wasser 100 Wasser 20 Schwefels. β Manganlösung	bei destillirtem Wasser 200 Wasser 10 Schwefels. β Manganlösung
	5	6,10	6,45	6,20	6,30
hinzugesetzt	5	5,95	5,95	5,90	6,10
hinzugesetzt	5	5,75	5,95	5,75	5,60
hinzugesetzt	5	5,70	5,50	5,75	5,95
hinzugesetzt	5	5,85	5,80	5,80	5,75.

Die in dem unregelmäfsigen Fortschreiten der Zahlen sich zeigenden Beobachtungsfehler sind hier mehr der schwierigen Bestimmbarkeit des Eintritts der Röthung (wegen der grofsen Verdünnung der — circa 48stel — Manganlösung) als der ungenauen Schätzung beim Ablesen zuzuschreiben. Man darf aber daraus schliefsen, dafs das von mir benutzte Quellwasser sich nicht anders wie destillirtes Wasser verhielt und ohne Gefahr auch fernerhin benutzt werden durfte.

Zur Vergleichung des Ganges der Oxydation bei Schwefelsäure und Salzsäure wurde versucht:

September 23.

Zehntel Eisenlösung (Vollpipette)	100 Wasser 20 Schwefels. γ Manganlösung	200 Wasser 10 Schwefels.	100 Wasser 20 Salzsäure γ Manganlösung	200 Wasser 10 Salzsäure
5	6,45	6,50	6,90	7,15
hinzu- 5	6,40	6,40	6,35	6,25
gesetzt 5	6,40	6,40	6,45	6,35.

Es wird also der Mehrverbrauch der Manganlösung bei Salzsäure hauptsächlich durch den im Anfang zugesetzten Antheil hervorgebracht. Das hierbei frei werdende Chlor wird von dem nun folgenden Antheil der Eisenlösung aufgenommen und bewirkt einen Minderverbrauch von Manganlösung gegenüber dem in gleichem Stadium bei Schwefelsäure erforderlichen. Dafs beim weiteren Fortsetzen der Versuche die Zahlen in allen vier Fällen sich ausgleichen würden, darf vermuthet werden.

Von jetzt an wurde für Manganlösung eine in 10tel CC. getheilte »Geifsler'sche Burette mit Stöpselverschlufs« (Ventilburette) benutzt, in welcher sich 50stel CC. abschätzen liefsen. Durch einen besonderen Versuch ergab sich, dafs zur Röthung von

September 24.

100 Wasser u. 20 Schwefel- (oder Salz-) säure 0,04 Manganlös.
200 » » 10 » » » » 0,06 »
erforderlich waren, welche also bei den folgenden Zahlen, wenn nicht die Flüssigkeit vorher schon gefärbt war, abgerechnet sind.

Vierzigstel Eisenlös. (Burette)	100 Wasser 20 Schwefels. γ Manganlösung		200 Wasser 10 Schwefels.		100 Wasser 20 Salzsäure γ Manganlösung		200 Wasser 10 Salzsäure	
5	1,72		1,74		2,04		2,14	
5	1,66	Summa 6,60	1,68	Summa 6,62	1,62	Summa 6,54	1,76	Summa 6,70
hinzu- 5	1,66		1,64		1,60		1,60	
gesetzt 5	1,62		1,64		1,70		1,68	
5	1,66		1,66		1,62		1,66	
	8,32		8,36		8,58		8,84.	

Hieraus ergiebt sich eine noch detaillirtere Bestätigung des aus den Versuchen Sept. 23 Gefolgerten, sodann aber, dafs selbst nach der Correction wegen der Färbung auch

bei Schwefelsäure noch ein kleiner Mehrverbrauch für den zuerst zugefügten Antheil übrig bleibt. Um hier eine völlige Proportionalität herzustellen, müfste aufser der anfänglichen Correction noch eine von 0,08, resp. 0,10 Manganlösung, also im Ganzen etwa das Dreifache der direct bestimmten angebracht werden.

Das ganze Verhalten des Eisenoxyduls gegen Uebermangansäure scheint darauf hinzudeuten, dafs, auch bei Schwefelsäure, Mn_2O_7 durch FeO zunächst nur bis zu Mn_2O_3, und erst durch einen Ueberschufs des Reductionsmittels bis zu MnO reducirt werde. Diefs wird durch Folgendes bestätigt. Wenn man eine durch Mn_2O_7 roth gefärbte saure Flüssigkeit mit einer verdünnten — 40stel — FeOlösung versetzt, so tritt anfänglich Entfärbung ein. Von diesem Punkte an hat man noch eine gröfsere Menge von Tropfen der FeOlösung hinzuzufügen, bis durch $K_3Fe_2Cy_6$ die Berlinerblaureaction erscheint. Es ist ja auch nichts natürlicher, als dafs, wenn eine höhere Oxydationsstufe in eine niedere übergeht, die zwischenliegenden durchlaufen werden müssen. Ich glaube auch bemerkt zu haben, dafs, wenn ich eine FeOlösung, bei Schwefelsäure, mit Mn_2O_7 oxydirte, kurz vor dem Punkte, wo letztere vorwaltete, die Flüssigkeit eine grüne Färbung zeigte, dafs also selbst MnO_3 vorübergehend existirte. Wenn man eine saure Mn_2O_7lösung auf Papier tröpfelt, so wird der Fleck an den Rändern ebenfalls erst grün. Es ist also der Procefs

$$10\,FeO + Mn_2O_7 = 5\,Fe_2O_3 + 2\,MnO$$

ein viel complicirterer als

$$6\,FeO + 2\,CrO_3 = 3\,Fe_2O_3 + Cr_2O_3,$$

insofern bei dem ersten drei stabile Oxydationsstufen, bei dem letzten aber keine passirt werden mufs.

Jedoch ist der Fehler, welcher durch den ersten Procefs der analytischen Bestimmung erwächst, corrigirbar, und, selbst wenn nicht corrigirt, auch für genauere Analysen so unerheblich, dafs der Nachtheil durch die gröfsere Bequemlichkeit der Beobachtung reichlich aufgehoben wird.

Obgleich sich nun durch die vorstehenden Versuche der

ausschliefsliche Gebrauch von Salzsäure bei der Eisenoxydul-Uebermangansäurereaction als geradezu verwerflich herausgestellt hatte, war doch noch zu untersuchen, ob die Zersetzung nicht eine normale seyn werde, wenn man, da man in der Praxis die Lösung der Eisenverbindungen in Salzsäure vorzieht, letztere in geringer Menge anwendete und zum späteren Ansäuern Schwefelsäure benutzte. Ich löste deshalb 1,14 Gramm Eisendraht in 10 CC. Salzsäure unter Zusatz von soviel $KO\,ClO_5$, dafs alles in Oxyd überging. Nach Vertreibung des Chlors wurde durch Zink reducirt und mufsten der vor der Entfärbung eintretenden Trübung wegen noch 5 CC. Salzsäure zugefügt werden. Die Flüssigkeit, auf 200 CC. verdünnt und filtrirt, war also etwa von der Beschaffenheit, wie man sie bei der Bestimmung des Eisens eines in Salzsäure gelösten Erzes erhalten könnte, und war etwa von der Stärke der im Uebrigen benutzten Zehntel Eisenlösung. Je 10 CC. davon erforderten

September 2.

versetzt mit Wasser	Schwefelsäure	β Manganlösung
100	20	21,45
150	10	21,45
400	10	21,50.

Vergleicht man dieses Resultat mit dem, August 31 mit der reinen schwefelsauren Lösung bei gleicher Verdünnung erhaltenen, so ergiebt sich, dafs die gegenwärtige Eisenoxydullösung, welche in 10 CC. ungefähr 0,75 CC. Salzsäure und die dieser beinahe aequivalente Menge Zinkoxyd enthielt, sich mit Manganlösung völlig normal zerlegte.

Nach diesen Beobachtungen war es denkbar, auch den störenden Einflufs einer gröfseren Menge von Salzsäure dadurch zu beseitigen, dafs man ein schwefelsaures Salz im Ueberschufs in der Flüssigkeit löste. Besonders, da ich in einem gewissen Stadium dieser Untersuchung die Methode verfolgte, Antimonoxyd durch Uebermangansäure und den Ueberschufs desselben durch Eisenlösung zurückzumessen,

wo die Anwesenheit gröfserer Mengen von Salzsäure unvermeidlich war, wurden bezügliche Versuche angestellt.

Eine Auflösung von 100 Gramm Glaubersalz in Wasser, auf 1 Liter verdünnt, wurde bereitet. 200 CC. hiervon reichten hin um mehr als 10 CC. Salzsäure zu Chlornatrium und Bisulphat zu zerlegen. Je 10 CC. Zehntel Eisenlösung erforderten

September 20.

		γ Manganlösung *a*	*b*
I.	bei 200 Wasser und 10 Schwefelsäure	45,25	45,15
II.	bei 200 Wasser und 10 Salzsäure	47,10	47,00
III.	bei 200 Glaubersalzlös. u. 10 Salzsäure	45,90	46,20.

Es zeigten II *a* und *b* starken Chlorgeruch und gelbe Färbung, während III *a* und *b* schwächer nach Chlor rochen und nach dem Verschwinden der Röthung farblos waren.

Ferner eine Auflösung von 200 Gramm Zinkvitriol in Wasser auf 1 Liter verdünnt. Je 5 CC. Eisenlösung erforderten

September 21.

		γ Manganlösung	
I.	bei 200 Wasser und 10 Schwefelsäure	12,45	12,50
II.	bei 200 Zinkvitriollös. u. 10 Schwefels.	12,50	12,50
III.	bei 200 Wasser und 10 Salzsäure	14,30	—
IV.	bei 200 Zinkvitriollös. und 10 Salzsäure	12,90	12,75.

Bis zu einem gewissen Grade hob also, wie ich vermuthete, die Gegenwart schwefelsaurer Salze den störenden Einflufs der Salzsäure auf. Da diefs jedoch nicht völlig geschah, so habe ich nicht weiter versucht, diese Eigenschaft zu benutzen.

§. 6. Arsenige Säure und Uebermangansäure.

Dafs Uebermangansäure von arseniger Säure nicht völlig zu Manganoxydul reducirt werde, ist nach Gmelin (Handbuch der Chemie Aufl. 4, Bd. II, S. 640) schon längere Zeit bekannt. Lenssen (Journal für prakt. Chemie,

Bd. 78 S. 197) sagt über dieses Verhalten: »Arsenige Säure reducirt in saurer Lösung das Chamaeleon zu Manganoxyd. Die Flüssigkeit färbt sich tief braun. Je mehr Säure vorhanden, um so weniger zeigt Chamaeleon eine Einwirkung auf arsenige Säure. Wird in diesem Falle noch mit Wasser verdünnt, d. h. die (Massen-) Einwirkung der Säure geschwächt, so nimmt mit der Verdünnung die Oxydirbarkeit durch Chamaeleon zu. Niemals ist aber in saurer Lösung eine vollständige Ueberführung in Arsensäure möglich.« Hiermit wird angedeutet, dafs man desto mehr Mn_2O_7 lösung zur Rothfärbung einer AsO_3 lösung brauche, je mehr diese mit Wasser verdünnt sey oder je weniger Säure sie enthalte. Zu rechtfertigen ist das Urtheil aber erst dann, wenn man auch nachweist, dafs bei der Reduction von Mn_2O_7 nur *eine* Oxydationsstufe (Mn_2O_3) sich bilde. Da Hr. Lenssen keine numerische Daten veröffentlicht, so lege ich zunächst die Zahlen vor, welche ich bei einer vorläufigen Versuchsreihe mit einer 0,035 Gramm in 10 CC. enthaltenden Arsenigsäurelösung beobachtete.

August 2.

	Wasser	Salzsäure	Arsenlösung	α Manganlösung
I.	100	20	10	18,4
II.	100	10	10	18,7
III.	200	20	10	19,4
IV.	200	10	10	19,5
V.	400	20	10	19,8
VI.	400	10	10	20,2.

Während diefs im Wesentlichen mit den Andeutungen von Lenssen übereinstimmt, darf man nicht unbeachtet lassen, dafs wegen der dunklen, beinahe schwarzbraunen Farbe der Flüssigkeit die Beobachtung des Momentes der eintretenden Röthung äufserst schwierig ist, und dafs beim Hinzufügen der Manganlösung eine Periode eintritt, wo die rothe Farbe weder augenblicklich durch die Vermischung verschwindet, noch auch nur annähernd so bleibend ist wie bei völlig oxydirten Eisenlösungen. Insofern also die Erklärung der Beendigung der Reaction sehr in das Belieben

des Ausführenden gelegt ist, darf man nicht sicher seyn, ein Zweitesmal ähnliche Resultate zu erhalten. So notirte ich bei derselben Arsenlösung einige Tage später

für die Verdünnung I. 10,2
» » » IV. 10,3

Manganlösung, erhielt also fünfmal so wenig relative Differenz wie August 2.

Ich versuchte nun die von Lenssen aufgestellte Hypothese indirect dadurch zur Entscheidung zu bringen, dafs ich ermitteln wollte, ob arsenige Säure nicht dennoch in sauren Lösungen wenigstens durch einen Ueberschufs von Uebermangansäure sich völlig oxydiren liefse. Diefs konnte geschehen, indem man zuerst den relativen Titer der Arsen- und Manganlösung dadurch *berechnete*, dafs man die erste mit einer Chromlösung, die zweite mit einer Eisenlösung, Chrom- und Eisenlösung aber unter einander verglich, indem man ferner eine im Ueberschufs zugefügte Menge von Manganlösung auf die Arsenlösung einwirken liefs, durch überschüssige Eisenlösung alle vorhandenen Oxydationsstufen des Mangans auf Oxydul reducirte und das unoxydirte Eisenoxydul durch Manganlösung zurückmafs. Fiel der auf diese Weise *gefundene* relative Titer der Arsen- und Manganlösung mit dem zuerst *berechneten* übereinstimmend aus, so war damit die Möglichkeit der völligen Oxydation der arsenigen Säure durch Uebermangansäure erwiesen.

Bei der Ausführung dieser Operationen zeigte sich die Eigenthümlichkeit, dafs man eine stark salzsaure Arsenlösung mit Manganlösung bis zur Röthung versetzen, einen bedeutenden Ueberschufs der letzten hinzufügen und bei gewöhnlicher Temperatur die Flüssigkeit 5 bis 10 Minuten sich überlassen konnte, ohne dafs eine Entwickelung von Chlor bemerkt wurde. Dieses Gas erschien aber sofort, als man der so behandelten Flüssigkeit einige Tropfen Eisenlösung zufügte. Es gelang selbst durch eine gröfsere, plötzlich hinzugesetzte Menge der letzten und durch starkes Umrühren nicht, das Freiwerden des Gases völlig zu

verhindern. Demnach erwiesen sich die bei Gegenwart von Salzsäure ausgeführten Rückmessungen dieser Substanzen, sowie ebenfalls die in salzsaurer Lösung genommenen relativen Titer der Eisen- und Manganlösung als ungenau. Ich übergehe deshalb die Resultate dieser Versuche.

Da sich inzwischen das völlig normale Verhalten zwischen Eisenoxydul und Uebermangansäure in schwefelsauren Lösungen herausgestellt hatte, so wurden jene Prozesse bei Gegenwart von Schwefelsäure allein wiederholt. Ich ersetzte dazu in der Zehntel Arsenlösung die Salzsäure durch ein gleiches Volum Schwefelsäure, und benutzte eine chlorfreie Manganlösung.

Bei der folgenden Versuchsreihe wurde gelegentlich zuerst das Verhalten von Eisenoxydul gegen Chromsäure und auch von arseniger Säure gegen Chromsäure sowohl in salzsaurer als in schwefelsaurer Lösung geprüft, und da die Resultate in beiden Fällen nahe genug übereinstimmten, diese zu einem Mittel berechnet. Der Vergleich der Eisen- und Manganlösung wurde nur in schwefelsaurer Lösung und zwar je zweimal zu Anfang (*a*) und zu Ende (*b*) der ganzen, 5 bis 6 Stunden in Anspruch nehmenden Reihe angestellt. Zugleich habe ich eine Zurückmessung der Uebermangansäure durch Eisenoxydul in salzsaurer Lösung vorgenommen, um die Resultate zu zeigen, welche man erhält, wenn man, um den Fehler möglichst zu compensiren, einen in demselben Sinne fehlerhaften Titer der Hülfseisen- und Manganlösung — welcher gerade wegen der geringen Mengen beider Lösungen bedeutend von dem bei Schwefelsäure erhaltenen abweicht — der Rechnung zu Grunde legt. Eine Beweiskraft hat aber dieser Theil der Versuche nicht.

Bei den zuletzt angeführten acht Hauptversuchen wurde also der mit Wasser und Säure versetzten Arsenlösung zuerst Manganlösung, deren Menge unter »vorläufig« notirt ist, bis zur anfangenden Röthung, sodann je nach der Verdünnung ein nicht notirter Ueberschufs von 3 bis 7 CC. hinzugefügt, mit welchem versehen die concentrirten Flüssigkeiten 2′ bis 3′, die verdünnten 5′ bis 7′ stehen blieben. Darauf wurde Eisen-

lösung zugesetzt, bis nach der Entfärbung der Flüssigkeit eine herausgenommene Probe die Berlinerblaureaction zeigte, endlich wieder, bis zur schwachen Röthung, Manganlösung, deren Gesammtverbrauch mit »schliefslich« bezeichnet ist.

September 5.

1 Hülfseisenlösung aus sechs Versuchen (vergl. §. 1) im Mittel aeq. 0,503 Chromlösung, 10 Zehnteleisenlösung aus vier Versuchen (vgl. §. 1) im Mittel aeq. 20,075 Chromlösung.

Wasser	Schwefelsäure	Zehntel Eisenlösung	β Manganlösung a	β Manganlösung b	Mittel
100	20	10	17,95	17,90	17,925
200	10	10	18,00	17,85	

Beobachtet: Wasser	Schwefelsäure	Zehntel Arsenlös.	Chromlösung	Hülfseisenlösung	Gefunden: 10 Zehntel Arsenlösung aeq. Chromlösung	Mittel
100	20	10	25,05	10,61	19,72	19,695
100	20	10	24,95	10,39	19,72	
	Salzsäure					
100	20	10	24,95	10,49	19,68	
100	20	10	24,95	10,52	19,66	

Diesen Versuchen zufolge *sollten* 10 CC. Zehntelarsenlösung erfordern $\left(17{,}925 \times \frac{19{,}695}{20{,}075} = \right)$ 17,58 CC. Manganlösung.

In der That fand sich

a) bei Schwefelsäure

Wasser	Säure	Hülfseisenlösung	β Manganlösung	Gefunden: 1 Hülfseisenlös. aeq. Manganlös.	Mittel
100	20	11,00	5,05	0,459	0,463
200	10	12,20	5,70	0,467	

Beobachtet: Wasser	Säure	Zehntel Arsenlös.	β Manganl. vorläufig	Hülfseisenl.	β Manganl. schliefslich	Gefunden: 10 Zehntel Arsenlösung aeq. Manganlös.
100	20	10	20,55	14,45	24,15	17,46
100	20	10	21,10	17,20	25,45	17,49
200	10	10	20,75	20,15	26,90	17,57
200	10	10	21,00	25,55	29,20	17,42

b) bei Salzsäure

Wasser	Säure	Hülfs-eisenlösung	β Mangan-lösung	Gef. 1 Hülfseisenlös. aeq Manganlösung	Mittel
100	20	14,95	7,50	0,502	0,503
200	10	25,00	12,60	0,504	

Beobachtet						Gefunden
Wasser	Säure	Zehntel Arsenlös.	β Manganl. vorläufig	Hülfs-eisenlös.	β Manganl. schliefslich	10 Zehntel Arsenlösung aeq Manganlös.
100	20	10	20,65	15,70	25,10	17,20
100	20	10	20,65	15,70	25,50	17,60
200	10	10	20,60	24,40	29,50	17,23
200	10	10	20,20	23,60	29,15	17,28

Aus der ziemlich nahen Uebereinstimmung der bei Schwefelsäure sich ergebenden Zahlen der Schlufscolumne (17,42 bis 17,57) mit dem Sollverbrauch (17,58) ergiebt sich mit Gewifsheit, dafs arsenige Säure durch einen Ueberschufs von Uebermangansäure ebenso vollständig wie durch Chromsäure in Arsensäure übergeführt werden kann.

Benutzt man dieses Verhalten als Basis, so kann man weiter mittelst derselben Methode untersuchen, wie weit die arsenige Säure oxydirt sey nach der *ersten* (vorläufigen) Röthung. Wenn man nämlich einerseits wie vorher verfährt, andererseits aber unmittelbar nach der ersten Röthung überschüssige Eisenlösung und dann wieder Manganlösung zufügt, so mufs die in dem letzten Falle weniger verbrauchte Manganlösung der Menge der unoxydirten arsenigen Säure entsprechen.

Es wurde deshalb in der ersten der folgenden, ebenfalls im Laufe von einigen Stunden angestellten drei Reihen, wie in den Schlufsversuchen September 5 verfahren, ohne jedoch die vorläufig zugesetzte Menge Manganlösung zu notiren. In der zweiten Reihe wurde unmittelbar nach der ersten Röthung, ohne überschüssige Manganlösung anzuwenden, sogleich Eisenlösung zugefügt. Um endlich ein genaues Aequivalent der angewendeten Mengen von Eisenlösung (10 oder 20 CC.) zu haben, wurde dieses in zwei mit einander verbundenen Hülfsversuchsreihen für jede vorgekom-

mene Verdünnung besonders ermittelt. Hierdurch ward auch eine Correction wegen der Färbung überflüssig, da dieselbe in dem Eisen-Mangantiter schon enthalten ist.

October 25.

Hülfsreihe.

	Wasser	Schwefelsäure	10 Hülfseisenlösung erforderten γ Manganlösung	20 Hülfseisenlösung erforderten γ Manganlösung
I.	100	20	3,72	7,40
II.	100	10	3,72	7,42
III.	200	20	3,74	7,46
IV.	200	10	3,76	7,46
V.	400	20	3,80	7,50
VI.	400	10	3,82	7,52

Erste Reihe.

	Beobachtet							Gefunden
	Wasser	Schwefelsäure	Zehntel Arsenl.	γ Manganl vorläufig	Zeit	Hülfseisenl.	γ Manganl. schliefslich	10 Zehntel Arsenlösung aeq. Manganl.
I.	100	20	5	?	2'	20,00	14,80	7,40
II.	100	10	5	?	2'	19,90	14,82	7,44
III.	200	20	5	?	4'	19,95	14,88	7,46
IV.	200	10	5	?	4'	20,00	14,90	7,44
V.	400	20	5	?	8'	20,10	15,04	7,50
VI.	400	10	5	?	8'	20,00	14,98	7,46

Zweite Reihe.

I.	100	20	5	9,40	0	10,00	11,10	7,38
II.	100	10	5	9,50	0	12,10	11,90	7,40
III.	200	20	5	9,70	0	10,00	11,14	7,40
IV.	100	10	5	9,50	0	10,00	11,10	7,36
V.	400	20	5	9,70	0	10,00	11,26	7,46
VI.	400	10	5	9,50	0	10,00	11,24	7,42

Aus dem Umstande, dafs bei der zweiten Reihe die Mengen der zur Oxydation der arsenigen Säure erforderten Manganlösung nur um unbedeutende Gröfsen kleiner

ausgefallen sind wie bei der ersten, darf man schliefsen, dafs im Momente der ersten Röthung die Oxydation der arsenigen Säure so gut wie vollendet ist, und eine so lange Wartezeit, wie bei der ersten Reihe nach dem Zufügen der überschüssigen Manganlösung angewendet worden, gewifs überflüssig war.

In den zur vorläufigen Röthung erforderlichen Uebermangansäuremengen zeigt sich nun einerseits zwischen diesen und den Versuchen vom September 5 und andererseits denen vom August 2 der Unterschied, dafs in den früheren diese Quantitäten mit der Verdünnung zunahmen, während sie in den späteren nur unbedeutend variirten. Abgesehen von dem möglichen Einflusse der Verunreinigung der früher gebrauchten Manganlösung erklären sich aber diese Verschiedenheiten leicht durch Folgendes.

October 27.

I. 100 Wasser, 20 Schwefelsäure, 10 Zehntel Arsenlösung erforderten bis zur anfangenden Röthung 13,68 Manganlösung. Die Flüssigkeit war dunkelbraun und hatte nach 24 Stunden einen braunen Niederschlag abgeschieden, während die Oberfläche mit einer schillernden Haut bedeckt war.

II. 100 Wasser, 20 Schwefelsäure, 20 Zehntel Arsenlösung wurden mit 13,68 Manganlösung vermischt. Die Flüssigkeit zeigte eine schwach bräunliche, bald rein gelbe [1]) Farbe, die schon nach 10 bis 20 Minuten völlig verschwunden war.

Ein Ueberschufs der arsenigen Säure reducirt also die Uebermangansäure vollständig zu Oxydul. Je schneller man die Letztere zusetzt, desto weniger Gelegenheit ist offenbar zur weiteren Reduction geboten und desto mehr wird man sich, besonders in den verdünnteren Lösungen, der Reaction

$$2AsO_3 + Mn_2O_7 = 2AsO_5 + Mn_2O_3$$

nähern. Am exactesten würde man diese darstellen können, wenn man umgekehrt die Arsenigsäurelösung in die

1) Diese bemerkt man niemals, wenn man die Manganlösung schnell und ohne abzusetzen hinzufügt.

Uebermangansäurelösung unter Umrühren einfliefsen liefse. Hier kann man jedoch der tief olivengrünen bis braunen Farbe wegen die Beendigung der Reaction, das Verschwinden der rothen Farbe nicht mehr erkennen.

Die Extreme der beiden Zersetzungen suchte ich durch Folgendes zu erhalten.

October 28. Die Zehntel Arsenlösung wurde aus einer Burette abgemessen.

I. 100 Wasser, 20 Schwefelsäure und 11,90 Arsenlösung wurden zuerst mit 10,00 Manganlösung vermischt und nach 10', wo die Flüssigkeit farblos war, bis zur Röthung weiter hinzugefügt, welche bei 15,70 erfolgte.

II. 100 Wasser, 20 Schwefelsäure und 18,00 Manganlösung wurden mit Arsenlösung vermischt, von welcher um die dunkle Farbe etwas abzuschwächen bis 12,70 hinzugesetzt werden mufsten. Durch neuen Zusatz von Manganlösung erfolgte die Röthung bei 19,40.

1 Arsenlösung würde nach

I.	aequivalent	1,32	Manganlösung
II.	»	1,53	»

seyn. Diese Verschiedenheit bestätigt hinreichend das schon früher Bemerkte, dafs die Höhe dieser Zahlen ganz von zufälligen Umständen abhängt.

§. 7. Antimonoxyd und Uebermangansäure.

Ueber das Verhalten dieser beiden Körper finden sich bei Fresenius (Anleitung zur quant. chem. Anal. Aufl. 4, S. 768) folgende Beobachtungen angeführt: »10 CC. einer mit möglichst wenig Salzsäure bereiteten Antimonoxydlösung, welche etwa 0,05 Grm. Oxyd enthielten, erforderten

bei Wasser	Salzsäure	Chamaeleon
250	20	16,2
400	20	16,7
500	20	17,95
250	10	22,6 «

Ich fand in drei unmittelbar nach einander angestellten

Versuchsreihen *a*, *b*, *c* mit einer mittelst officinellem Oxyd ebenso [1]) bereiteten Lösung.

Juli 31.

	Wasser	Salzsäure	Antimon-lösung	*a* Manganlösung *a*	*b*	*c*
I.	100	20	10	15,55	15,70	15,70
II.	100	10	10	15,50	15,55	15,75
III.	200	20	10	15,60	15,70	—
IV.	200	10	10	15,70	16,00	—
V.	400	20	10	15,70	15,90	—
VI.	400	10	10	16,70	16,80	—

Bei *b* und *c* wurde die Manganlösung schneller als bei *a* zugesetzt und es erschien möglich, dafs in Folge dessen bei *a* weniger Manganoxyd entstanden und der Verbrauch deshalb im Allgemeinen geringer gewesen sey. Es war übrigens nur bei den Proben IV und VI gegen Ende eine schwache Bräunung zu bemerken, wobei auch der Umstand, dafs die einmal entstandene Röthung schnell wieder verschwand, das Urtheil über die Beendigung der Reaction unsicher machte. Es mufsten deshalb mehrmals kleine Mengen von Manganlösung zugesetzt werden, bis die Röthung etwa 5 Minuten anhielt und obige Zahlen abgelesen wurden.

Die weitere Untersuchung dieses Verhaltens verlief vollständig parallel mit dem für die arsenige Säure im vorigen §. auseinandergesetzten. Ich erwähne deshalb sogleich die folgenden Versuche, welche ganz analog denen mit arseniger Säure vom Sept. 5 angestellt wurden.

September 6.

10 Zehntel Eisenlös. im Mittel aus 2 Versuchen aeq. 20,00 Chromlösung
10 » » » » » 4 » » 17,85 Manganlös. [2])
10 » Antimonl. » » » 2 » » 19,87 Chromlösung.

Diesen Versuchen zufolge *sollten* 10 Zehntel Antimon erfordern $\left(17{,}85\,\frac{19{,}87}{20{,}00} =\right)$ 17,73 Manganlösung.

In der That fanden sich

1) d. h. nach der *Angabe*. In *Wirklichkeit* ist die bei Fresenius citirte Lösung jedenfalls weinsteinsäurehaltig gewesen.

2) In schwefelsaurer Lösung.

Wasser	Salzsäure	Hülfseisenlösung	β Manganlösung	Gef. 1 Hülfseisenlös. aeq. Manganlösung	
20	100	8,15	4,60	0,56	
	hinzugesetzt	8,05	3,60	0,45	
		8,05	3,70	0,46	Mittel 0,50
10	200	8,00	4,80	0,60	
	hinzugesetzt	8,10	3,70	0,46	
		8,05	3,55	0,44	

	Beobachtet						Gefunden
	Wasser	Salzsäure	Zehntel Antimonl.	β Manganl. vorläufig	Hülfseisenlös.	β Manganl. schliefslich	10 Zehntel Antimonlös. aeq. Manganl.
I.	50	20	10	17,60	3,30	19,60	17,95
	50	20	10	17,75	8,95	22,20	17,72
II.	50	10	10	17,70	4,50	20,00	17,75
	50	10	10	17,65	9,45	22,30	17,58
III.	100	20	10	17,80	7,05	21,70	18,18
	100	20	10	17,75	7,95	22,10	18,12
IV.	100	10	10	17,80	6,95	21,10	17,62
	100	10	10	17,85	10,40	22,85	17,65
V.	200	20	10	17,35	11,30	23,15	17,50
	200	20	10	17,55	12,90	24,00	17,55
VI.	200	10	10	18,00	9,05	22,15	17,63
	200	10	10	18,15	13,20	24,35	17,75

Dafs die in der Schlufscolumne stehenden Zahlen in einzelnen Fällen so bedeutende Abweichungen von dem *Soll*verbrauch zeigen ist nicht auffallend, wenn man die Unsicherheit der Eisen-Manganreaction in salzsaurer Lösung in Erwägung zieht. Während diese Methode also für das Antimonoxyd, wo man nur Salzsäure anwenden kann, gänzlich verworfen werden mufs, verdienen jedoch die unter »vorläufig« stehenden Ziffern einige Beachtung. Es zeigen hier nämlich nur die in den Verdünnungen V und VI verbrauchten Manganmengen eine Abweichung gegen den Sollverbrauch, was sich aber dadurch erklären läfst, dafs bei VI, welche Proben trübe waren, wegen fehlender Säure ein Theil der Uebermangansäure nur zu Oxyd reducirt wurde, und dafs bei V, welche zwar klar, aber doch

nur eben so viel Säure enthielten, um das Oxyd in Lösung zu erhalten, ein Theil desselben der Oxydation entging. Unter diesen Voraussetzungen müssen bei IV, welche schwach trübe waren und dasselbe Säureverhältnifs wie V hatten, beiderlei Fehler aufgetreten seyn und sich zufälligerweise compensirt haben.

Es wird demnach die Anwendung der Methode einzuschränken seyn auf die Verdünnungen I, II, III. In diesen bleibt die Flüssigkeit bis zum Momente der Röthung farblos: eine Chlorentwickelung findet nicht im Mindesten statt und die einmal hervorgerufene Färbung ist selbst beständiger als die bei der Eisenoxydulreaction in schwefelsaurer Lösung.

Es wurde ferner untersucht ob in Flüssigkeiten von dem Mischungsverhältnifs 5 Wasser auf 1 Säure die zur Röthung der Lösung direct verbrauchte Menge der Manganlösung proportional der Antimonmenge sey.

Sept. 24. Eine Mischung von 100 CC. Wasser und 20 CC. Salzsäure erforderte zur Rothfärbung 0,04 Manganlösung, welche Menge also bei den folgenden Zahlen, wenn nicht die Flüssigkeit vorher schon gefärbt war, abgerechnet ist.

Wasser	Salzsäure	Zehntel Antimonlös.	γ Manganlösung	
100	20	5	6,30	Summa 25,20
	hinzugesetzt	5	6,26	
		5	6,30	
		5	6,34	
100	20	2×5	12,58	Summa 25,18
	hinzuges.	2×5	12,60	
100	20	4×5	25,16	

In Flüssigkeiten von diesem Säuregehalt ist also die verbrauchte Manganmenge völlig proportional der Antimonmenge.

Obgleich schon die Versuche vom Sept. 6 gezeigt hatten, dafs ein geringerer Säuregehalt einen Fehler veranlafst, wurden doch noch fernere Proben angestellt.

Sept. 25. Angebrachte Correction wegen der Färbung

0,04 Manganlösung bei 100 Wasser und 20 oder 40 Säure; 0,08 Manganlösung bei 400 Wasser und 20 Säure.

Wasser	Salzsäure	Zehntel Antimonlös.	γ Manganlösung
100	40	5	6,36
100	20	5	6,38
	hinzu-	5	6,36
	gesetzt	5	6,36
100	10	5	6,22
100	10	5	6,24
400	20	5	6,32
	hinzu-	5	6,34
	gesetzt	5	6,50 (trübe)

wodurch wiederholt die Nichtanwendbarkeit gröfserer Verdünnungen bestätigt wird.

§. 8. Verhalten der Weinsteinsäure neben den Oxydationen durch Chromsäure und Uebermangansäure.

In meiner früheren Abhandlung (Pogg. Ann. Bd. 95, S. 216) habe ich bereits angeführt, dafs die Weinsteinsäure bei der (Arsenigsäure-Chromsäure- oder) Antimonoxyd-Chromsäure-Reaction ausgeschlossen bleiben müsse, weil sie zu falschen Resultaten führe, ebenso wie (S. 225) dafs die Oxalsäure den Chromsäureverbrauch auf eine constante Menge von Eisenoxydul erhöhe.

Wiederholungen dieser Versuche ergaben:

Sept. 4.

	Beobachtet					Gefunden
	Wasser	Schwefelsäure	Funfzigstel Eisenlös.	Weinsteinsäurelösung	Chromlösung	1 Funfzigstel Eisenlösung aeq. Chromlös.
I.	50	20	51,1	0	20,65	0,404
II.	100	10	51,5	0	20,85	0,405
III.	50	20	50,1	2	37,60	0,755
IV.	100	10	49,4	2	38,00	0,749

Der Mehrverbrauch in den beiden letzten Fällen rührt offenbar davon her, dafs sich auf Kosten des Sauerstoffs der Chromsäure Oxydationsproducte der Weinsteinsäure

gebildet haben. Es ist aber auch die Kaliumeisencyanidreaction unter diesen Umständen unsicher, indem sie mit grofser Langsamkeit eintritt. Versucht man bei einer Probe mit Antimonoxyd etwa den aus III und IV für weinsteinsäurehaltige Lösungen abgeänderten relativen Titer der Eisen- und Chromlösung zu Grunde zu legen, so ergiebt sich:

	Beobachtet						Gefunden
	Wasser	Salzsäure	Zehntel Antimonl.	Weinsteinsäurelösung	Chromlösung	Hülfseisenl.	10 Zehntel Antimonlös. aeq. Chroml.
V.	100	20	10	0	25,15	11,2	20,65
VI.	100	20	10	2	33,30	11,1	23,95

Legte man bei VI ebenfalls den Titer 0,404 zu Grunde, so würde man 27,46, also noch mehr abweichend berechnen.

Bei den durch Uebermangansäure bewirkten Oxydationen gab sich der Einflufs der Weinsteinsäure folgendermafsen zu erkennen.

September 3.

	Wasser	Schwefelsäure	Zehntel Eisenlösung	Weinsteinsäurelösung	β Manganlösung
I.	100	20	10	0	15,80
II.	200	10	10	0	15,90
III.	100	20	10	2	16,65
IV.	200	10	10	2	17,50
			Zehntel Arsenlösung		
V.	100	20	10	0	18,15
VI.	100	20	10	2	20,45
		Salzsäure	Zehntel Antimonlös.		
VII.	100	20	10	0	16,00
VIII.	200	10	10	0	17,30
IX.	100	20	10	2	16,00
X.	200	10	10	2	16,75

Während bei der Arsenlösung V dunkelbraun gefärbt war, entfärbte sich VI in 5 Minuten. Nach 4 Stunden

wurden zu der bei V erhaltenen dunklen Flüssigkeit noch 2 CC. Weinsteinsäurelösung gesetzt, worauf ebenfalls in 5 Minuten eine Entfärbung eintrat.

Bei Eisenoxydul bewirkt die Gegenwart der Weinsteinsäure ebenfalls einen Mehrverbrauch des Oxydationsmittels.

Bei Antimonoxyd ist in der ersten Verdünnung die Weinsteinsäure unwirksam geblieben, in der andern hat sie sogar einen Minderverbrauch bewirkt. Dieser Erscheinung habe ich anfänglich keine Beachtung geschenkt, bis ich die in Folgendem zu beschreibende genauere Untersuchung derselben vornahm.

§. 9. Verhalten des Antimonoxyds gegen Uebermangansäure bei Gegenwart von Weinsteinsäure.

Hierüber hat Hr. Lenssen (Journ. f. pract. Chemie Bd. 78 S. 197) folgende Versuche mitgetheilt.

»1,2 Grm. *Tartarus emeticus* wurden zu ½ Liter gelöst und zu folgenden zwei Versuchsreihen verwandt.

I. Einflufs des Wassers.

Wasser	Salzsäure	Antimonlösung	Chamaeleon
0	5	10	8,8
100	5	10	10,4
200	5	10	10,9
300	5	10	11,6
400	5	10	12,2
500	5	10	14,7.

II. Einflufs der Säure.

Wasser	Salzsäure	Antimonlösung	Chamaeleon
250	20	10	10,1
250	10	10	10,6
250	5	10	12,6
250	2	10	14,3

Mit der Verdünnung d. h. der Abschwächung der Affinität der Säure durch die basische Massenwirkung des Wassers wächst die Oxydirbarkeit.«

Abgesehen von der gänzlichen Verkehrtheit dieser Erklärung (in der That vermindert sich mit der Verdünnung sowohl die Oxydirbarkeit des Antimonoxyds als auch die Reducirbarkeit der Uebermangansäure), ist sie auch unmotivirt, weil keine Rücksicht auf den möglichen Einflufs der Weinsteinsäure genommen wird. Diesen Einflufs unter

verschiedenen Bedingungen festzustellen war der Gegenstand der folgenden Versuche.

Zunächst bereitete ich eine Auflösung von 1,2 Grm. weinsteinsaurem Antimonoxyd-Kali (käufliches Salz, trübe Krystalle) in ½ Liter — Lösung *A* — und eine mit dieser etwa gleich starke salzsaure Lösung von Antimonoxyd, durch Zusatz von 100 CC. Wasser und 20 CC. Salzsäure zu 20 CC. der Zehntel-Antimonlösung — Lösung *B*. — (In der That war letztere etwas reicher im Antimongehalt, wegen der, erst später festgestellten Verunreinigung des käuflichen Brechweinsteins mit Weinstein.)

Bei Anwendung von je 5 CC. Salzsäure und 10 CC. jeder Lösung wurden verbraucht.

Sept. 17.

mit Wasser	bei *A*	bei *B*
	β Manganlösung	
0	7,05	7,45
100	7,05	7,30
200	8,50	7,90
300	9,45	8,10
400	9,70	8,55
500	10,15	8,50

Hieraus ist deutlich zu ersehen, dafs ein grofser Theil des mit der Verdünnung steigenden Verbrauchs dem Einflusse der Weinsteinsäure zuzuschreiben ist. Dafs aber die beiden ersten Zahlen jeder dieser Beobachtungsreihen unter sich wenig Differenz zeigten, führte auf die Vermuthung, dafs in concentrirten Lösungen die Oxydation der Weinsteinsäure mehr zurücktreten werde gegen die lebhafte Sauerstoffaufnahme des Antimonoxyds. Ich stellte deshalb die folgenden Parallelreihen an.

Sept. 30. Bei der Reihe *A* wurden je 5 CC. Zehntel-Antimonlösung mit 1 CC. Weinsteinsäurelösung vermischt, was gerade dem Mengenverhältnifs im Brechweinstein entspricht; bei der Reihe *B* wurde keine Weinsteinsäure zugesetzt. Die bereits angebrachte Correction wegen der Färbung war

bei	300 CC.	Flüssigkeit	0,06	Manganlösung
»	100 »	»	0,04	»
»	30 »	»	0,02	»

	Wasser	Salzsäure	Zehntel Antimonl.	A	B
				y Manganlösung	
I.	300	40	5	7,34	7,36
II.	300	20	5	7,26	7,24
III.	300	10	5	7,74 bis 7,90	7,40 bis 7,44
IV.	100	40	5	7,36	7,36
V.	100	20	5	7,32	7,28
VI.	100	10	5	7,20	7,20
VII.	100	5	5	7,16 bis 7,22	7,16 bis 7,42
VIII.	30	20	5	7,32	7,34
IX.	30	10	5	7,34	7,32
X.	30	5	5	7,36	7,28
XI.	100	20	5	7,26	7,24
XII.	100	20	2×5	14,60	14,60
XIII.	100	20	3×5	21,90	21,82

Von diesen Proben verliefen sowohl in der Reihe *A* als *B* völlig normal I, II, V, VI, IX, X, XI, XII, XIII, d. h. die Flüssigkeiten blieben durchgehend klar, die Röthung trat plötzlich ein und hielt längere Zeit an. Bei III und VII war das Eintreten der Röthung unbestimmt zwischen den angegebenen Zahlen, IV und VIII entfärbten sich schnell wegen zu grofsen Salzsäureüberschusses. Die Proben XI bis XIII dagegen beweisen, dafs in dieser Verdünnung der Manganverbrauch vollständig proportional dem Antimongehalt und unabhängig sey von dem Weinsteinsäurezusatz (wenn derselbe 1 Atom zweibasische Säure auf 1 Atom Antimonoxyd nicht übersteigt). Demnach konnte versucht werden, in einigen nach diesem Verhältnifs zusammengesetzten Doppelsalzen das Antimon volumetrisch zu bestimmen.

Zur Ermittelung des absoluten Titers der Manganlösung wählte ich, bei diesem Zweck, ohne damit die Vergleichung mit der Verbindung eines andern Metalles auszuschliefsen, eine Antimonverbindung, den auf der Caspari-zeche bei Arnsberg in vorzüglicher Reinheit brechenden

Antimonglanz. Von einer durch Pulvern gleichmäfsig gemischten Probe aus dem Innern einer sehr reinen Stufe gaben 18,779 Grm. (nachdem diese durch Wasserstoffgas beinahe vollständig reducirt und das rückständige Metall in einer Mischung von Salzsäure und chlorsaurem Kali gelöst war) 0,0597 Grm. unlöslichen Rückstand, also ziemlich genau $\frac{1}{3}$ Proc., in welcher Höhe auch Schneider (Pogg. Ann. Bd. 98, S. 296) den Quarzgehalt dieses von ihm untersuchten Erzes im Mittel gefunden hat. Indem ich das Atomgewicht des Antimons mit Dexter gleich 122,34 annehme, würden also 100 Th. dieses Erzes 85,61 Th. Antimonoxyd entsprechen.

Als Materialien für die Bestimmung des Antimonoxyds wählte ich die folgenden Verbindungen.

1. *Weinsteinsaures Antimonoxyd-Kali.* Dieses war dargestellt worden durch Extrahiren des käuflichen Salzes (trübe Krystalle) mit einer unzureichenden Menge kalten Wassers und Eindampfen der filtrirten Lösung unter der Luftpumpe. Die erhaltenen Krystalle, einige Tage zwischen Papier getrocknet, waren vollkommen durchsichtig. Dafs dieses Salz nach der Formel $KO, Sb_3, C_8 H_4 O_{10} + HO$ zusammengesetzt ist, unterliegt keinem Zweifel.

2. Das zur Bereitung von 1. verwendete rohe Salz, wahrscheinlich weinsteinhaltig.

3. *Weinsteinsaurer Antimonoxyd-Baryt.* Dieses Salz hatte ich bereits vor mehreren Jahren durch doppelte Zersetzung verdünnter Lösungen von aequivalenten Mengen Chlorbarium und weinsteinsaurem Antimonoxyd-Ammoniumoxyd dargestellt und den erhaltenen Niederschlag durch Umkrystallisiren gereinigt. Da es in der Zwischenzeit verwittert seyn konnte, so löste ich einen Theil davon in heifsem Wasser und trocknete die durch Erkalten sich abscheidenden Krystalle zwischen Papier so vollständig als möglich.

Ueber die Zusammensetzung dieses Salzes sind von Dumas und Piria Analysen angestellt worden. (Gmelin

Handbuch der Chemie, Aufl. 4, Bd. 5, S. 414). Diese fanden[1]), indem sie erst das Antimon durch Schwefelwasserstoff entfernten und aus dem Filtrat den Baryt niederschlugen 19,85 Proc. Baryt. Auf die Kohlenstoffbestimmung (11,74 Proc.) legen sie kein Gewicht, insofern bei der Verbrennung der Baryt Kohlensäure zurückgehalten habe. Die Wasserstoffbestimmung (1,72 Proc.) allein[2]) veranlafste sie, dem krystallisirten Salze den etwas abnormen Krystallwassergehalt von $2\frac{1}{2}$ Aeq. beizulegen, während Gmelin 2 Aeq. annimmt.

Indem ich glaubte, dafs bei der Abscheidung des Schwefelantimons, durch Schwefelsäurebildung, sich leicht Baryt mit demselben niederschlagen könne, habe ich vor mehreren Jahren versucht den Barytgehalt des Salzes direct zu bestimmen[3]). Die angegebenen Mengen wurden in der etwa 200 fachen Menge Wassers, unter Zusatz von so viel Salzsäure, dafs die Flüssigkeit wieder klar wurde, gelöst und sodann in der Wärme durch zugesetzte verdünnte Schwefelsäure der schwefelsaure Baryt abgeschieden. Der Niederschlag wurde heifs abfiltrirt, erst mit verdünnter Salzsäure bis das Filtrat nicht mehr von Schwefelwasserstoff gefärbt wurde, dann mit Wasser gewaschen. Bei einer der Proben wurde aus dem Filtrat das Antimon durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen, abfiltrirt, der nach dem vorläufigen Trocknen vom Filtrum trennbare Theil des Schwefelantimons bei 200° getrocknet und der auf dem Filtrum zurückgebliebene Theil volumetrisch mittelst Chromsäure und Eisenoxydul bestimmt.

1) Soviel ich mich aus einer früheren Durchsicht des Originals erinnere.

2) Man findet bei den besten Elementaranalysen häufig 0,1 Proc. Wasserstoff zu viel.

3) Diese Versuche zielten auf eine Atomgewichtsbestimmung des Antimons. Indessen gelang es mir nicht, das Salz bei 215° zu trocknen, ohne dafs sich Spuren brenzlicher Producte entwickelten.

		Gefunden Proc. Baryt
I.	1,8242 Grm. gaben 0,5730 Grm. schwefelsauren Baryt	20,62
II.	5,0108 Grm. gaben 4,6358 bei 130° getrockneten Rückstand; hiervon 4,5985 Grm. gaben 1,5503 Grm. schwefels. Baryt . .	20,48
III.	4,4013 Grm. gaben 1,3656 Grm. schwefelsauren Baryt	20,37
IV.	5,2310 Grm. gaben 4,6965 bei 215° getrockneten Rückstand; hiervon 4,6885 gaben 1,6205 Grm. schwefels. Baryt . .	20,38
	Mittel	20,46.

Ferner 1,8242 Grm. gaben 0,8110 Grm. getrocknetes Schwefelantimon. Der Rest davon auf dem Filtrum erforderte 2,6 CC. Achtel-Chromsäurelösung, aeq. 0,0280 Grm. Schwefelantimon. Im Ganzen also 0,8390 Grm. Schwefelantimon, aeq. 39,53 Proc. Antimonoxyd. Die Resultate sind also:

	Dumas u. Piria.	Kessler.	Berechn. nach Formel $BaO, SbO_3, C_8H_4O_{10}+2$ aq.	Berechn. nach Formel $BaO, SbO_3, C_8H_4O_{10}+2\frac{1}{2}$ aq.
Baryterde	19,85	20,46	20,52	20,28
Antimonoxyd	—	39,53	39,24	38,78
Kohlenstoff	11,74	—	12,87	12,72
Wasserstoff	1,72	—	1,61	1,72
Sauerstoff	—	—	25,76	26,50
			100,00	100,00.

Ich nehme daher nur 2 At. Wasser in dem krystallisirten Salze an.

4. *Weinsteinsaurer Antimonoxyd-Strontian.* Gepulverter Brechweinstein wurde in einer fast gesättigten Lösung von salpetersaurem Strontian gelöst, die Flüssigkeit im Wasserbade allmählig erhitzt. Die dadurch erhaltenen Krystalle, mit heifsem Wasser gewaschen wurden durch öfteres Schütteln mit kaltem Wasser theilweise gelöst und durch Erhitzen krystallisirt. Diese Krystalle ebenfalls mit

heifsem Wasser abgespült wurden im Wasserbade getrocknet.

Die früher von mir (Pogg. Ann. Bd. 75 S. 410) angegebene Zusammensetzung dieses Salzes, SrO, SbO_3, $C_8H_4O_{10}$ ist von Marignac (vgl. Kopp, Jahresbericht 1859 S. 286) bestätigt worden. In einer Hinsicht mufs ich jedoch meine früheren Angaben berichtigen, wonach dieses Salz bei 220° nur $\frac{1}{4}$ Proc. Wasser verlieren sollte. Es würde hiernach sich nicht ebenso wie die übrigen Salze von analoger Zusammensetzung verhalten, welche nach Dumas und Piria sämmtlich 2 Atome des Constitutionswassers verlieren. Indem ich damals das Trocknen im Luftbade im bedeckten Tiegel vorgenommen, ist der Wasserverlust wohl zu gering ausgefallen. Ich habe daher später diesen Versuch wiederholt und gefunden, dafs

8,3944 Gramm, bei 100° getrocknetes Salz, bei 200 bis 220° im Oelbade in einem Strome trockner Luft erhitzt, bis das Gewicht nach mehrstündigem Erhitzen sich nur noch um 1 Mllgrm. verringerte, hinterliefsen 7,9238 Grm. Rückstand, der Wasserverlust betrug also 5,60 Proc., während 2 Atom aus der Formel SrO, SbO_3, $C_8H_4O_{10}$ 5,45 Proc. entsprechen würden.

5. Die zur Bereitung des vorigen Salzes benutzte erste wahrscheinlich mit salpetersaurem Strontian verunreinigte Krystallisation.

6. *Schwefelsaures Eisenoxydul Ammoniumoxyd* nach der Vorschrift von Mohr (Titrirmethode, Aufl. 2, S. 155) bereitet.

Die abgewogenen Mengen Antimonglanz wurden in je 50 CC. Salzsäure bei gelinder Wärme gelöst. Der noch absorbirte Schwefelwasserstoff wurde aber, um nicht Antimonchlorid zu verflüchtigen, nicht durch Kochen ausgetrieben, sondern durch eine zur Bildung des Sulphochlorids hinreichende Menge einer salzsauren Lösung von Quecksilberchlorid entfernt. Das Ganze wurde nach dem Abkühlen auf 100 CC. verdünnt. Das geringe Volum, welches der Niederschlag einnahm, konnte vernachlässigt werden.

Jedes der weinsteinsauren Salze wurde in 30 CC. Salzsäure gelöst und die Flüssigkeit auf 100 CC. verdünnt; das Eisendoppelsalz mit 10 CC. Schwefelsäure auf 100 CC. gelöst.

Nachdem diese Lösungen sämmtlich vorher mit demselben Mefsgefäfse bereitet und die kurze Zeit bis zu ihrer Verwendung in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt waren, wurden zu jeder Probe mittelst derselben Vollpipette 5 CC. abgemessen und bei den Antimonhaltigen mit 20 CC. Salzsäure und 100 CC. Wasser, bei dem Eisendoppelsalz mit 10 CC. Schwefelsäure und 100 CC. Wasser vor der Prüfung mittelst Manganlösung vermischt. Der Titer der letzteren ist nach der angeführten Zusammensetzung des Antimonglanzes berechnet.

October 7.

Antimonglanz Mllgrm.	$\frac{1}{20}$ der Lösung erforderten γ Manganlösung CC.	1 CC. γ Manganlösung aequiv. Antimonglanz Mllgrm.	1 CC. γ Manganlösung aequiv. Antimonoxyd Mllgrm.
959,8	13,34	3,597	
	13,36	3,592	
862,8	11,98	3,600	
	11,98	3,600	
		Mittel 3,597	3,079

	Angewendete Menge d. Salzes Mllgrm.	$\frac{1}{20}$ der Lösung erf. γ Mangaul. CC. I	II	In 100 Theilen gefunden Antimonoxyd I	II	In 100 Thn. berechnet Antimonoxyd
1. Kalisalz, rein	1629,4	11,50	11,50	43,47	43,47	43,74
2. Kalisalz, unrein	1632,1	11,12	11,10	41,96	41,88	—
3. Barytsalz	1732,0	11,10	11,12	39,45	39,52	39,24
4. Strontiansalz, rein	1632,4	11,72	11,76	44,23	44,38	44,32
5. Strontiansalz, unrein	1630,4	11,50	11,52	43,44	43,52	—
6. Eisendoppelsalz	3931,8	11,86	11,84	(Eisenoxydul) 18,30	18,36	(Eisenoxydul) 18,37

Indem schon vorher (§. 9, Sept. 30 XI bis XIII) gezeigt wurde, dafs man auch bei Anwendung der zwei- oder dreifachen Menge der hier zur Analyse gebrauchten Antimon-

verbindungen übereinstimmende Resultate bei der Mischung von 100 CC. Wasser und 20 CC. Salzsäure erhält, so dürfte sich diese Methode innerhalb der angegebenen Gränzen, wenn auch nur für beschränkte Zwecke eignen. Nöthigenfalls könnte man durch eine vorläufige Probe den Antimongehalt annähernd bestimmen und danach die zu wählenden Verhältnisse zwischen der Menge der Substanz, Säure und Wasser bemessen.

Iserlohn im November 1862.

III. *Ueber das Verhalten einiger Farbstoffe im Sonnenspectrum; von Dr. J. Haerlin.*

Obwohl seit Brewster's Arbeiten über das Verhalten der Farbstofflösungen im Sonnenspectrum mehrere darauf bezügliche weitere Untersuchungen erschienen sind, und besonders J. Müller (Diese Ann. Bd. 72 S. 76) eine Anzahl gefärbter Lösungen einer genaueren Prüfung unterworfen hat, ist doch in fast allen bisherigen Arbeiten allein die Tendenz ersichtlich, physikalische Fragen allgemeinerer Art zur Lösung zu bringen und eine etwas umfassendere Vergleichung einiger ihrer Färbung nach ähnlicher Farbstoffe zum Zweck ihrer Charakterisirung meines Wissens noch nicht versucht. Auf den Nutzen dieser letzteren machte zwar Hr. Prof. Hoppe in seiner Abhandlung »über das Verhalten des Blutfarbstoffes im Sonnenspectrum« (Virchow's Arch. Bd. 23) schon aufmerksam; auch mufs jene um so wichtiger erscheinen, als es im Ganzen sehr an geeigneten objectiven Mitteln zur Unterscheidung der Farbstoffe fehlt, die subjectiven Eindrücke aber, welche die feinen Nüancen der Färbungen im Auge hervorrufen, und auf welche sich häufig die Unterscheidung sowohl, als die technische Bewegung stützen, sind eben offenbar durch nichts anderes bedingt,

als durch die Combination der Einflüsse, welche die betreffenden Farbstoffe auf Licht von verschiedener Brechbarkeit ausüben. Die Beobachtung ergiebt, dafs die Lichtabsorption in jedem Farbstoffe je nach der Brechbarkeit der Lichtstrahlen eine mehr oder weniger intensive ist. Kein Farbstoff ist gefunden, welcher nur von Licht bestimmter Wellenlänge absorbirte, und ebenso wenig ist ein Farbstoff bekannt, der nur das Licht einer bestimmten Brechbarkeit verschonte; alle unsere Farbstoffe geben im weifsen Lichte Mischfarben, in starker Concentration oder dicken Schichten dem weifsen Lichte dargeboten sogar oft eine total andere Mischfarbe, als in verdünnter Lösung oder dünner Schicht (so z. B. Indigo, Chromsalze). Die relative Absorptionsintensität, welche ein Farbstoff gegen die einzelnen Strahlen des Spectrums zeigt, läfst sich nun leicht ermitteln und giebt für diejenigen Farbstoffe, welche nahe bei einanderliegende Theile des Spectrums sehr verschieden stark afficiren, ein gutes Unterscheidungsmittel; ja man wird auch aus der Berücksichtigung dieser Absorptionsverhältnisse manchen Nutzen für die Hervorbringung bestimmter Färbungen durch Mischung von Farbstoffen ziehen können.

Ich gebe im Folgenden eine Zusammenstellung der wichtigeren Farbstoffe, so weit es erreichbar war, auf bestimmte Stoffquantitäten bezogen. Zu einer genaueren und zugleich übersichtlichen Darstellung bediente ich mich der graphischen Aufzeichnung, indem ich die Absorptionsintensitäten, ausgedrückt in Concentrationsgraden, bei gleicher Dicke der Schicht, in welcher die Lösung untersucht wurde, auf die einzelnen Spectralabschnitte auftrug. Die Concentrationsgrade bezeichnen zugleich die Anzahl Cubikcentm. Wasser oder Alkohol, die zur Verdünnung in Portionen von anfangs 2 bis 5, später 50 bis 100 einer Lösung von bekanntem oder unbekanntem Gehalt an Farbstoff zugesetzt wurden, und sind auf den graphischen Darstellungen durch die angegebenen Zahlen ausgedrückt; die Gränzen der Absorptionscurven wurden einerseits durch diese Zahlen, andererseits durch die Fraunhofer'schen Linien bestimmt. Das schwarze

Feld der Abbildungen bedeutet die Absorption des Lichtes selbst. Die Untersuchungen wurden mit 5 bis 10 CC. von Farbstofflösungen, die wo möglich so concentrirt waren, dafs sie kein oder nur wenig Licht durchliefsen, begonnen, und dann weiter verdünnt. Der Apparat, der zu den Bestimmungen diente, ist einfach und der gleiche, wie ihn Hr. Prof. Hoppe, in dessen Laboratorium ich dieselben ausführte, und dessen gefälliger Unterstützung ich bei dieser Arbeit viel zu verdanken habe, bei seinen Beobachtungen anwandte: Das Sonnenlicht wird mittelst des Heliostaten und eines Reflexionsspiegels durch einen Spalt im Fensterladen geworfen, innerhalb desselben durch eine Sammellinse aufgefangen und durch das Schwefelkohlenstoffprisma gebrochen; es geht dann durch die gefärbte Lösung, welche sich in dem sogenannten Haematinometer befindet, einem Gefäfse, dessen zwei parallele plane Glaswände 1 Centm. von einander entfernt sind. Die Beobachtung geschieht mit einem Fernrohr.

Bei den Untersuchungen machen sich verschiedene Einflüsse geltend, so namentlich die Atmosphäre, die häufig eine Ab- oder Zunahme von Blau und Violett im Spectrum bewirkt; ferner wird durch den Schwefelkohlenstoff, der bei dem Gebrauch leicht gelblich wird und oft gewechselt werden mufs, viel Violett absorbirt, was auch der Grund seyn mag, dafs bei den gemachten Untersuchungen bei Gegenwart von Roth und Blau das Violett erst nach letzterem erschien; ein Quarzprisma, das sich zu den Untersuchungen wohl besser eignen würde, stand leider nicht zu Gebote.

Die *Anilinfarben* stimmen darin überein, dafs sie in ihren verdünnten Lösungen einen Absorptionsstreifen zeigen, der sich bei weiterer Verdünnung lange erhält. Die Lage des Streifens ist jedoch je nach dem Gehalt an Blau oder Roth verschieden. Die verwendeten Anilinfarben wurden in möglichst reinem und krystallisirtem Zustande aus der bekannten R. Knosp'schen Fabrik in Stuttgart erhalten.

Rosein, Fig. 1 Taf. II. Der Streifen liegt genau zwischen

den Linien *D* und *E*. Es scheint diesem Farbstoff das Gelb vollständig zu fehlen, denn es wird mit grofser Intensität absorbirt. Zur Untersuchung wurden 10 Mllgrm. Rosein verwendet; der Streifen erlangte bei Verdünnung auf 1000 CC. seine geringste Breite, welche er, indem er seiner ganzen Breite nach bei der Verdünnung nach und nach heller wurde, bis zum Verschwinden behielt. Bei 5000 CC. Verdünnung war der Streifen in 1 Centim. dicker Schicht noch deutlich zu erkennen, und läfst sich daher von diesem Farbstoff noch $\frac{1}{500000}$ in Lösung entdecken. Die Gränze der Absorption ist gegen Roth zu ziemlich scharf, und schreitet hier mit der Verdünnung langsam und gleichförmig rückwärts. Gegen Violett zu ist die Gränze weniger scharf, der Uebergang von hell zu dunkel unbestimmter, und schreitet viel rascher rückwärts als bei Roth. Die Verdünnung wurde fortgesetzt bis auf 6000 CC., wo der Streifen verschwand.

Anilinblau, Fig. 2. 20 Mllgrm. wurden mit Alkohol gelöst und verdünnt. Rothes Licht geht schon durch sehr concentrirte Lösung, blaues Licht erscheint bei 15 CC.; obgleich noch ziemlich schwach, nimmt es mit der Verdünnung an Licht und Ausdehnung rasch zu, bis bei 160 CC. der Streifen nicht mehr schmäler, sondern nur heller wird. Die Gränze der Absorption ist gegen Violett zu schlecht, gegen Roth zu besser; der Streifen ist etwas breit, trägt *D* in der Mitte und verschwindet schon bei 400 CC. Verdünnung.

Anilinviolett, Fig. 3. Das Verhalten dieses Farbstoffes stellt sich zwischen das von Rosein und Blau. Blau erscheint zuerst bei *G*, nimmt mit der Verdünnung etwas langsamer zu, als bei Anilinblau. Der Streifen liegt jenseits *D*, hält also gerade die Mitte zwischen dem von Rosein und Anilinblau, auch hält er bei der Verdünnung länger aus als bei Blau. Es wurden zur Untersuchung 10 Mllgrm. verwendet, und dennoch war der Streifen bei 600 CC. noch schwach sichtbar. Die Untersuchungen im Spectrum geben somit das Mittel zu bestimmen, ob in ei-

nem Anilinfarbstoff mehr oder weniger Roth enthalten sey. Eine Mischung von Rosein mit Anilinblau zeigt, wenn das Verhältnifs richtig getroffen ist, das gleiche Verhalten im Spectrum wie Anilinviolett. Was uns diese Farben so feurig erscheinen läfst, ist, wie es scheint, der vollständige Mangel an Gelb. Roth ist selbst in reinem blauem Farbstoff noch vorhanden.

Blauholz, Fig. 4. Die Abkochung von Blauholz giebt verdünnt einen ähnlichen Streifen wie Rosein, jedoch verschwindet dieser viel rascher als der von Rosein. Es wurden die Beobachtungen mit 10 CC. neuer Flüssigkeit begonnen, die gerade noch rothes Licht durchliefs. Roth nahm bei der Verdünnung rasch zu, hatte immer scharfe Gränze. Blau nahm noch rascher zu, hatte dagegen schlechtere Gränze. Das Stück von *F* bis *G* zeigte sich bei Verdünnung auf 70 CC. Von 180 CC. an wird der Streifen nicht mehr schmäler, verliert dann rasch an Intensität und hört bei 250 CC. ganz auf.

Fernambuk, Fig. 5. In einer Abkochung von Fernambuk nimmt Roth mit der Verdünnung rasch und gleichförmig zu bis auf 330 CC., die Gränze ist scharf. Blau erscheint erst bei 160 CC., nimmt mit schlechter Gränze rasch zu. Die Absorption wird von 350 CC. nicht mehr schmäler und bildet einen Streifen, der diesseits *E* liegt und bei Verdünnung auf 450 CC. verschwindet.

Persio, Fig. 6. Es wurde 1 Grm. zur Lösung verwendet, diese läfst sehr viel Roth durch, die Gränze ist sehr scharf und weicht zurück, bis sie bei 120 CC. jenseits *D* den Absorptionsstreifen erreicht. Blau ist bei 25 CC. Verdünnung von *F* bis über *G* hinaus sichtbar, es nimmt mit schlechter Gränze rasch zu bis auf 120 CC. Der sehr schmale Streifen ist bis zu 230 CC. sichtbar.

Cochenille, Fig. 7. Von 2,5 Grm. Cochenille wurden 10 CC. Auszug bereitet und dieser weiter verdünnt. Roth nimmt dabei gleichförmig zu, bis es bei 1000 CC. *E* erreicht. Die Gränze ist sehr scharf. Blau erscheint spät, erst bei 600 CC. Es dehnt sich mit verwischter Gränze

aus bis *F*. Der breite Streifen von *E* bis *F* hört bei 1500 CC. Verdünnung auf.

Alkalischer Cochenilleauszug, Fig. 8, bietet ein ganz anderes Bild dar, Blau erscheint viel früher, nimmt weniger rasch zu, die Gränze ist ebenfalls schlecht; auch das scharf begränzte Roth nimmt weniger rasch zu. Bei 400 CC. beginnt der breite Streifen sich in der Mitte zu erhellen, es entstehen dadurch zwei Streifen, einer diesseits nahe bei *E*, der andere bei *D*, jener verschwindet schon bei Verdünnung auf 700 CC., dieser erst bei 1300 CC. Das Violet nimmt sehr langsam zu und hat immer eine schlechte Gränze, so dafs diese schwer genau bestimmt werden kann. Die Absorptionsfähigkeit des alkalisch gemachten Cochenilleauszugs ist viel gröfser, als die des neutralen, denn ersterer wurde zu den Beobachtungen viermal verdünnter genommen als dieser.

Sandelholz Fig. 9. Im weingeistigen Auszuge nehmen Roth und Gelb anfangs rasch zu, bis *E* bei etwa 350 CC. sichtbar wird; von da ab schreitet die scharfe Gränze nur mehr langsam rückwärts. Blau erscheint erst zwischen 500 und 550 CC. Verdünnung, dehnt sich dann, mit schlechter Gränze, rasch aus, bleibt aber noch lange alterirt. Die zwei sich zeigenden Streifen sind sehr markirt, und können mit denen des alkalischen Cochenilleauszugs nicht verwechselt werden, da sie eine ganz andere Lage besitzen. Der Streifen jenseits dicht bei *F* verschwindet etwas früher, als der zwischen *E* und *G* gelegene, der bei Verdünnung auf 2000 CC. verschwindet. b.

Schwefelsaurer Indigo Fig. 10. Roth ist zuerst sichtbar; es nimmt rasch zu, bis es bei Verdünnung auf 250 bis 300 CC., die Mitte zwischen *C* und *D* erreicht; es ist immer gut begränzt. Schlechter ist auch hier wieder Blau begränzt, von welchem bei Verdünnung auf 25 CC. schon ein grofses Stück von *F* bis beinahe *G* sichtbar ist; es dehnt sich schnell aus, bis die Gränze bei 300 CC. jenseits *D* angelangt ist. Der hier gebildete Streifen ist bis 500 CC. sichtbar.

Berlinerblau in Oxalsäure gelöst Fig. 11. Die Absorption, die diese Lösung hervorbringt, zeigt ein ganz anderes Bild, als die der früheren, indem hier Roth ganz fehlt. Bei Verdünnung concentrirter undurchsichtiger Lösung erscheint zuerst das Blau zwischen *F* und *G*, dehnt sich nach beiden Seiten, schlecht begränzt, rasch aus; das äufserste Roth bleibt am längsten dunkel und wird erst bei Verdünnung auf 500 CC. hell.

Von rothen und blauen Farbstoffen ist noch zu erwähnen:

Murexid. 1) *Purpursaures Ammoniak.* Bei concentrirter Lösung erscheint Roth bis *C*, sowie Violett bis *G* zuerst, das Spectrum dehnt sich von beiden Seiten aus; bei einiger Verdünnung ist das Stück von *D* bis *F* noch dunkel, doch nimmt auch dieses von beiden Seiten noch ab, bis das ganze Spectrum hervortritt.

2) *Purpursaures Natron.* In concentrirter Lösung ist Roth bis *C* sichtbar, sowie ein undeutliches Stück von Blau, welches mit der Verdünnung rasch zunimmt und eine schärfere Gränze bekommt. Auch Roth dehnt sich aus, so dafs zuletzt blofs noch ein Absorptionsstreifen diesseits von *E* bleibt.

Limarothholz verhielt sich ähnlich wie Fernambuk. Roth erscheint zuerst, Violett und Blau dagegen sehr spät. Der gut begränzte Absorptionsstreifen liegt diesseits *E*.

Alizarin. Roth erscheint zuerst bis *D*, dann kommt Blau und Violet, bei weiterer Verdünnung bleibt das Stück jenseits *D* bis jenseits *C* noch verdunkelt. Der mittlere Theil dieser Verdunklung erhellt sich und an den Gränzen bleiben zwei Streifen, während auch Blau und Violet heller werden. Die Streifen halten nicht lange aus. Das Verhalten des Alizarin's hat Aehnlichkeit mit dem eines alkalischen Cochenilleauszugs, nur liegen beide Streifen bei Alizarin mehr gegen Blau, da der eine zwischen *D* und *E*, der andere auf *C* liegt.

Lackmus. Auch Lackmus hat einen Absorptionsstreifen

auf *D*; concentrirte Lösungen verhalten sich im Uebrigen wie Persio.

Pikrinsäure Fig. 12 zeigt ebenfalls ein eigenthümliches Verhalten, sie hat ein ungeheures Absorptionsvermögen für Blau und Violet. Es wurde mit 10 CC. einer gesättigten alkoholischen Lösung begonnen, dabei war Roth, Orange, Gelb und Grün sichtbar bis beinahe *F*, bei Verdünnung auf 30 CC. wurde auch dieses sichtbar; die Gränze schritt nun langsam aber gleichförmig vor, so dafs sie bei Verdünnung auf 1500 CC. beinahe *G* erreicht. In gleicher Weise schreitet sie bei noch stärkerer Verdünnung noch weiter vor, bei 4000 CC. liegt *G* frei, bei 7000 CC. ist die Gränze in der Mitte zwischen *G* und *H*, dabei aber sehr verwischt. Erst bei Verdünnung auf 25000 CC. war das Spectrum ganz frei.

Aehnlich der Pikrinsäure verhalten sich auch andere gelbe Farbstoffe, d. h. sie lassen rothes und gelbes Licht durch, und bei der Verdünnung nimmt das Spectrum successive zu, bis zuletzt auch Violett frei wird, ohne dafs sich Absorptionsstreifen zeigen; die Gränzen der Absorption sind dabei immer schlecht, besonders wenn sich diese dem Blau und Violett nähert. Hierher gehören *Gummi-Gutt*, *Gelbholz*, *Gelbbeeren*, *Purree*, *Sumac*, *Orlean*, *Quercitron*, *Curcuma u. a. m.* Unter diesen Farbstoffen hat Curcuma die gröfste Absorptionsfähigkeit für Blau und Violett, es absorbirt diese noch in grofser Verdünnung. Zugleich zeichnet sich dieses sowie Orlean dadurch aus, dafs von einer gewissen Verdünnung an die Gränze gegen Blau nicht mehr weiter schreitet, sondern das ganze Blau und Violett zugleich heller werden, und der ganzen Breite nach auf einmal erscheinen.

Die orangen Farbstoffe haben häufig Absorptionsstreifen; z. B. *Safran* zeigt einen zwischen *D* und *E*. Blaues Licht dringt schon bei mäfsiger Verdünnung durch; Violett, das am längsten dunkel bleibt, wird schon vor dem Verschwinden des Streifens sichtbar.

Die weingeistige Lösung von *Drachenblut* läfst concentrirt blofs rothes Licht bis *C* durchgehen; verdünnter erzeugt die Lösung, namentlich wenn sie alkalisch gemacht ist, einen breiten Streifen zwischen *C* und *D*, der übrigens bald verschwindet.

Eine Vergleichung der Einflüsse dieser sämmtlichen Farbstoffe auf das Spectrum ergiebt einige merkwürdige Resultate.

1. Farbstoffe, welche in ihrer Mischfarbe in gewissen Concentrationen im weifsen Lichte nicht wohl zu unterscheiden sind, können total verschiedene Einwirkung auf einzelne Theile des Spectrums haben.

2. Nirgends zeigen sich so häufig kräftige Unterschiede in der Absorptionsintensität für benachbarte Spectraltheile, als im Gelb und Gelbgrün.

3. Besonders gute Erkennung giebt die Spectraluntersuchung für folgende Farbstoffe: Rothe, violette und blaue Anilinfarbstoffe, Blauholz, Fernambuk, Persio, Lakmus, Cochenille, Murexid, Limarothholz, Alizarin, Sandelholz, Indigo, Berlinerblau, Drachenblut, Safran, Orlean, Picrinsäure, Curcuma.

Tübingen im August 1862.

IV. *Erklärung des atomistischen Wesens des tropfbar-flüssigen Körperzustandes, und Bestätigung desselben durch die sogenannten Molecularbewegungen; von Chr. Wiener.*

Im Folgenden beabsichtige ich eine Erklärung des atomistischen Wesens des tropfbar-flüssigen Körperzustandes zu geben, und die mikroskopischen Beobachtungen der sogenannten Molecularbewegungen darzustellen, die ich zur Prüfung jener Erklärung ausführte. Es bildet dieselbe einen Theil der atomistischen Wärmetheorie, welche ich in einer gröfseren Arbeit versucht habe, die demnächst erscheinen wird. Ehe ich auf den hier darzustellenden Hauptgegenstand eingehe, mufs ich des Verständnisses halber einige Sätze dieser Theorie anführen und kurz erläutern.

1. *Der Stoff zerfällt in Körperatome, welche sich gegenseitig anziehen, und in die Aetheratome, welche sich abstofsen. Die Körper- und die Aetheratome stofsen sich ab.* Die letzteren befinden sich in den leeren Räumen zwischen den Körperatomen, oder den von ihnen durch Gruppirung gebildeten Molecülen, und bewirken durch ihre abstofsende Kräfte, dafs sich diese weder unter einander noch mit den Aetheratomen berühren, und dafs sie auch selbst unter einander nicht in Berührung kommen. Die gewöhnliche Annahme der Anziehung der Körper- und Aetheratome hat zur Folge, dafs sich dieselben bis zur Berührung nähern und dafs letztere gleichsam eine Rinde von bestimmter Dicke um erstere bilden. Dadurch ist aber Gemeinsamkeit der Bewegung des Körperatoms und des umgebenden Aethers bedingt, während die zu gebende Erklärung des Flüssigkeitszustandes Unabhängigkeit der Bewegungen beider fordert; diese wird aber durch die Annahme der Abstofsung der Körper- und Aetheratome gegeben. Es wird sich in diesem Falle aller Aether ebenso wenig von dem körperlichen Stoffe ganz trennen, wie er sich im ersten Falle auf ihm

verdichten würde. Der Aether im Weltraume gestattet dem zwischen den Körpermolecülen befindlichen Aether, der von geringerer Dichte als er selbst ist, nicht den Austritt.

2. *Die Wärme eines Körpers besteht in einem Schwingungszustande seiner Aetheratome und Körpermolecüle.* Die grofse Masse der letzteren ist kein Hindernifs ihrer Theilnahme an den Schwingungen. Denn wenn ein Körpermolecül, von gleicher Masse wie ein Aetheratom, durch die wechselnden Kräfte, welche durch die Schwingungen der umgebenden Aetheratome erzeugt werden, Schwingungen von gleichem Wechsel oder gleicher Dauer machen müfste, so gilt diefs ebenso von einem Molecül von gröfserer Masse, weil mit der Masse auch die wirkenden Kräfte in gleichem Verhältnisse zunehmen. Nur ist eine gröfsere Arbeit zur Erzeugung des Schwingungszustandes nöthig.

3. *Mit der Zunahme der Schwingungsweite ist verbunden:*

a) eine Zunahme der lebendigen Kraft in der Gleichgewichtslage;

b) eine Abnahme der Schwingungsdauer. So lange die Schwingungen sehr klein sind, steht die in die Gleichgewichtslage zurücktreibende Kraft mit der Ausweichung in Verhältnifs, und dann haben die Schwingungen von verschiedener Weite doch die gleiche Dauer. Wenn aber, wie bei dem Wärmezustand eines Körpers angenommen werden mufs, die Schwingungsweiten gröfser sind, nimmt die zurücktreibende Kraft rascher als die Ausweichung zu, wodurch eine Abnahme der Dauer hervorgebracht wird.

c) Eine Ausdehnung des Körpers. Denn wenn, nachdem die Gleichgewichtslage bestanden hat, Schwingungen um dieselbe erzeugt werden, so ist das Mittel der wechselnden Abstände zweier Atome zwar wieder der Abstand der Gleichgewichtslagen; aber das Mittel der wechselnden Kräfte ist gröfser als die Kraft in der Gleichgewichtslage, weil sich die Kräfte in irgend einem umgekehrten Verhältnisse mit den Abständen ändern. So entsteht also eine Zunahme der mittleren Kraft, welche mit der Schwingungs-

weite wächst, und dadurch mufs eine Vergröfserung der Abstände der Gleichgewichtslagen, d. i. eine Ausdehnung des Körpers, erfolgen.

4. *Die Temperaturen zweier Körper sind gleich, wenn die Schwingungsdauer der Atome in ihnen gleich sind.* Denn man sagt in der Physik, dafs zwei Körper gleiche Temperatur haben, wenn bei Berührung derselben jeder seinen Rauminhalt nicht ändert. Dazu ist aber nöthig, dafs jeder die Schwingungsdauer seiner Atome nicht ändert. Dieselbe kann aber an den Berührungsstellen nur dann ungeändert bleiben, wenn sie in beiden dieselbe ist, weil sonst eine Ausgleichung, also eine Veränderung derselben eintreten würde.

5. *Die auf einen Körper übertragene Wärmemenge ist die Zunahme der lebendigen Kraft der schwingenden Atome und die durch die Stellungsveränderung der Atome geleistete Arbeit* (die lebendige Kraft ist dabei durch $\frac{1}{2}mv^2$ und nicht durch mv^2 definirt).

Wir kommen nun zu der Frage: *worin besteht der Flüssigkeitszustand der Körper?* Bei dem Schmelzen wird eine grofse Wärmemenge gebunden, latent gemacht; die Arbeitsgröfse, welche sie ausmacht, wird — ohne die Temperatur zu erhöhen — allein zur Ueberführung in den Flüssigkeitszustand verwendet. Diese Arbeit mufs nun entweder zur Ueberwindung von inneren Kräften bei einer Aenderung der Lagerung der Atome, oder zur Vermehrung der lebendigen Kraft verbraucht und in einer dieser Formen im Körper angesammelt werden. Der erste Fall kann aber nicht stattfinden. Denn eine durchgehende Entfernung der Körpermolecüle von einander tritt häufig gar nicht ein: viele Körper, wie z. B. Eis, vermindern vielmehr beim Schmelzen ihren Raum. Eine Verbindung mehrerer Molecüle zu einer Gruppe, oder ein Zerreifsen solcher Gruppen, kann aber auch nicht eintreten; das erstere nicht, weil dabei Arbeit nicht verbraucht, sondern erzeugt würde, das zweite nicht, weil die vereinzelten Molecüle durch die Vereinzelung näher zusammenrücken und somit unverschiebbarer

werden würden, während sie im flüssigen Körper verschiebbar sind. *Es mufs also die verbrauchte Arbeit zur Vermehrung der lebendigen Kraft der schwingenden Atome verwendet werden.* Aber auch hiegegen scheint sich die Erwägung zu erheben, dafs eine Steigerung der lebendigen Kraft durch eine Verminderung der Schwingungsdauer hervorgebracht wird, und dafs damit eine Erhöhung der Temperatur verbunden wäre, die aber bei dem Schmelzen nicht eintritt.

Hier fafste ich nun den Gedanken, ob nicht vielleicht *zweierlei Richtungen der Schwingungen der Molecüle*, einmal gleich- und ein andermal entgegengesetzt gerichtet, mit denen der Aetheratome möglich wären, und ob nicht darin der Unterschied beider Körperzustände liegen könne. Vergleichen wir zwei solche Schwingungen mit übereinstimmender lebendigen Kraft in der Gleichgewichtslage. Die in diese Lage zurücktreibenden Kräfte werden durch die Abstandsveränderungen der benachbarten Atome hervorgebracht. Bei gleicher Schwingungsrichtung werden die Abstandsveränderungen durch die Unterschiede der gleichzeitigen Ausweichungen — welche auch bei gleicher Schwingungsweite durch die jedenfalls vorhandenen Phasenunterschiede erzeugt werden — hervorgebracht, bei entgegengesetzter Schwingungsrichtung dagegen durch die Summe der gleichzeitigen Ausweichungen. Bei letzteren sind daher die Abstandsunterschiede und deswegen auch die zurücktreibenden Kräfte bei gleicher Ausweichung des Körpermolecüls gröfser, als bei ersteren; und hieraus folgt, dafs eine mit denen der Aetheratome gleichgerichtete Schwingung der Körpermolecüle, bei gleicher lebendiger Kraft in der Gleichgewichtslage, eine gröfsere Dauer hat, als eine entgegengesetzt gerichtete, und dafs sie daher an lebendiger Kraft und Weite wachsen mufs, damit die Dauer auf dieselbe heruntersinke. Somit ergäbe sich zunächst: *In den festen Körpern ist die Schwingungsrichtung der Molecüle mit denen der Aetheratome entgegengesetzt, in den flüssigen gleichgerichtet; die Schmelzungswärme wird zur Erhöhung der le-*

bendigen Kraft verwendet, welche bei der Umkehrung der Schwingungsrichtung nothwendig ist, um die Schwingungsdauer oder Temperatur ungeändert zu erhalten.

Wird aber auch durch die Umkehrung der Schwingungsrichtung die der Flüssigkeit zukommende *Verschiebbarkeit der Theilchen* hergestellt? Fassen wir zuerst den Uebergang der einen Schwingungsrichtung in die andere ins Auge. Wenn ein fester Körper erwärmt wird, so nimmt die Schwingungsdauer ab, während Weite und lebendige Kraft zunehmen. Wenn man die zunächst einer beliebigen geraden Linie gelegenen Molecüle betrachtet und ihre Schwingungen auf diese gerade projicirt, so wollen wir — obwohl keine Strahlung, aber doch ein Phasenunterschied stattfindet — die Wellenlänge diejenige Länge nennen, welche zwischen zwei aufeinanderfolgenden Molecülen von derselben Phase liegt. Dazwischen befinden sich Molecüle in den übrigen gleichzeitigen Phasen. Man sieht nun leicht, dafs bei Steigerung der Schwingungsweite sich auch die Veränderung des Abstandes zweier aufeinanderfolgenden Molecüle steigert. Die Abweichung ihres Abstandes von dessen Mittel ist offenbar am gröfsten, wenn ein Molecül durch seine Gleichgewichtslage geht, und diese Abweichung ist ein Ueberschufs, wenn es sich hier in der Richtung nach dem Molecüle hin bewegt, welches ihm in der Phase voraus ist, also die Gleichgewichtslage schon überschritten hat. An diesen Stellen kann nun durch fortwährende Steigerung der Temperatur der Abstand zweier Molecüle so grofs werden, dafs der Bereich des festen Gleichgewichts überschritten wird, so dafs die wirkende Kraft nicht mehr nach der früheren Gleichgewichtslage hingekehrt ist, sondern ihre Richtung umgekehrt hat. Dieses und der Reihe nach die anderen Molecüle schwingen daher nicht mehr in jene Lage zurück, sondern bewegen sich jetzt in der Richtung der Aetheratome. Es wäre also der Flüssigkeitszustand hergestellt, und die erreichte Temperatur wäre die des Schmelzpunktes. Nach dieser Umkehrung der Schwingungsrichtung und der damit nothwendiger Weise verbundenen beträcht-

lichen Zunahme der Schwingungsweite kann sich aber neuerdings kein dauerndes festes Gleichgewicht herstellen. Mit der Schwingungsweite haben auch die linearen Phasenunterschiede zugenommen, und es müssen daher auch neuerdings fortwährend die Lagen des schwankenden Gleichgewichts in höherem Grade als vorher überschritten werden, und zwar nicht nur an den vorhin bezeichneten Stellen des gröfsten Abstandes zweier Molecüle, sondern von da nach beiden Seiten hin auf einen gewissen Bruchtheil der Wellenlänge. Was ist aber davon die Folge? Wenn nach der Umkehrung der Schwingungsrichtung zwei benachbarte Molecüle sich über die Lage des schwankenden Gleichgewichts von einander entfernen, getrieben von zunehmenden Kräften, so nimmt die Dichte des zwischenliegenden Aethers augenblicklich ab, und die Kräfte, welche von der zwischenliegenden Stelle abstofsend auf den zur Seite befindlichen Aether wirken, werden kleiner. So lange solche Kraftveränderungen nur durch Schwingungen hervorgebracht werden, wird auch der benachbarte Aether nur in jenen Raum herein- und herausschwingen. Sobald aber durch das Ueberschreiten der schwankenden Gleichgewichtslage der Zwischenraum zwischen den Körpermolecülen sehr rasch und sehr erheblich vergröfsert wird, wird der benachbarte Aether gleichsam in denselben hineinstürzen. Das weiter zur Seite liegende Körpermolecül und weitere Aetheratom und Molecüle müssen dieser Bewegung folgen, und stürzen in den Raum zwischen den über die Lage des schwankenden Gleichgewichtes aus einander entfernten Molecülen herein. Da nun die Ursache solcher Verschiebungen, d. i. die grofse Schwingungsweite, stets fortwirkt, so mufs ein beständiges Verschieben der Theilchen gegen einander eintreten. Auf irgend einer geraden Linie bilden die Stellen dieser Verschiebung einen Bruchtheil der Wellenlänge, während an dem übrigen Bruchtheil augenblicklich die Molecüle innerhalb der Gränzen des festen Gleichgewichtes sind. Sie widerstehen hier jeder Kraft, die sie aus einander zu entfernen strebt, d. h. sie haben in diesen Räumen *Cohäsion*.

Ehe wir aus diesen Ergebnissen noch die letzten Schlüsse ziehen, dafs sie die den Flüssigkeiten zukommende Verschiebbarkeit und Cohäsion in sich fassen, wollen wir eine Erscheinung betrachten, welche das eben dargestellte beständige Verschieben der Flüssigkeitstheilchen gegen einander aufs Bestimmteste bestätigt, nämlich die sogenannten *Molecularbewegungen.*

Der englische Botaniker R. Brown entdeckte im Jahre 1827, dafs in Flüssigkeiten schwimmende kleine, von belebten oder unbelebten Körpern herrührende Theilchen eine selbstständige zitternde Bewegung haben. Er glaubte, dafs sich hierin auch bei den Theilchen unbelebter Körper eine Vorstufe der beständigen Lebensbewegungen in belebten Körpern zeige. Doch hat man diese Erklärung aufgegeben und nimmt jetzt an, dafs die Bewegung von Strömungen herrühre, welche die nie vollkommene Gleichheit der Temperatur der benachbarten Theile der Flüssigkeit, sowie die beständige Verdunstung, hervorrufen. Ich habe nun Beobachtungen dieser Bewegungen unter dem Mikroskope angestellt, und bin dabei zu der Ueberzeugung gekommen, dafs sie ihren Grund in den beständigen Bewegungen haben, welche den Flüssigkeiten vermöge ihres Körperzustandes zukommen.

Ich habe die Beobachtung in folgender Weise angestellt. An ein kleines hohles Glas, ein gewöhnliches Brillenglas, liefs ich auf der einen Seite einen ebenen ringförmigen Rand anschleifen, der mit Fett bestrichen wurde. In die flache Höhlung brachte ich einen kleinen Wassertropfen, welcher einen festen Körper in fein vertheiltem Zustande und sehr verdünnt schwimmend enthielt. Darauf wurde ein Deckgläschen aufgesetzt, welches bei einigem Andrükken einen gut luftdichten Verschlufs herstellte. Der Tropfen benetzte dann auch das Deckgläschen. Ein solcher Tropfen, anfangs von 3 Mllm. Durchmesser und 0,33 Mllm. Höhe, blieb 12 Tage hindurch flüssig und zeigte fortwährend die zitternde Bewegung der festen Körpertheilchen in unveränderter Weise. Als festen Körper nahm ich Quarz

in gepulverter Form oder als chemisch niedergeschlagene Kieselsäure, Bleiweifs, Schweinfurter Grün und hauptsächlich Gummigutt. Alle zeigten dieselbe zitternde Bewegung, aber beinahe alle fielen auch bald zu Boden, worauf dann die Erscheinung aufhörte; nur Gummigutt erhielt sich in dem eben erwähnten Versuche auf die lange Zeit schwimmend. Es hat nämlich dieses Pflanzenharz ein nur sehr wenig gröfseres Eigengewicht als Wasser. Die zitternde Bewegung ist eine unregelmäfsige, unstete, die Bahn eine zickzackförmige; die Richtung ändert sich dabei in kürzesten Zeittheilchen. Man kann sie viel eher mit der willkührlichen Bewegung eines Thierchens, als mit irgend einer schwingenden oder strömenden Bewegung, von welcher letzteren sie nicht die geringste Aehnlichkeit hat, vergleichen. Ich will nun nachweisen, dafs diese Bewegung keinen anderen Grund haben kann, als den eben aufgestellten, und dabei die weiteren Einzelheiten der Beobachtung angeben.

1. Es sind *nicht Infusorien*, die in den unbelebten Stoff des Quarzes und der anderen festen Körper hereingekommen seyn könnten und dann die Bewegung zeigten. Denn

a) der Quarz war geglüht, konnte also nichts Lebendes enthalten;

b) nicht nur einige, sondern alle schwimmende Theilchen zeigten dieselbe Bewegung.

2. *Die Bewegung ist nicht die der Flüssigkeit bei dem Aufsetzen des Tropfens mechanisch mitgetheilte.* Denn

a) derartige Bewegungen sind Schwingungen, und es hat noch Niemand eine solche unregelmäfsige und abgebrochene zitternde Bewegung in Flüssigkeiten in Folge von mitgetheilten Erschütterungen beobachtet;

b) eine derartige Bewegung müfste mit der Zeit abnehmen, während sich bei den durch 12 Tage angestellten annähernden Messungen derselben, wovon ich sogleich weiter sprechen werde, gar keine Abnahme bemerkbar gemacht hat. Eine kleine Rechnung ergiebt, dafs die Bewegung durch die Reibungswiderstände schon nach mehreren Sekunden unmerklich geworden seyn müfste.

3. *Die zitternde Bewegung kann nicht von etwaigen wechselnden Anziehungen und Abstofsungen der verschiedenen schwingenden Körpertheilchen unter einander herrühren.* Denn

a) wenn man die Flüssigkeit so verdünnt, dafs nur mehrere Theilchen gleichzeitig im Gesichtsfelde erscheinen, und diese verhältnifsmäfsig sehr grofse Abstände von einander haben, so gehen die Bewegungen doch in derselben zitternden Art vor sich, was man findet, wenn man sie an einer in dem Brennpunkte eingeschalteten Glastheilung beobachtet.

b) Wenn die Flüssigkeit weniger verdünnt ist, so nähern sich zwei Theilchen bald, bald gehen sie aus einander, und dieser Wechsel hängt durchaus nicht von der Entfernung derselben ab. Sie gehen ungehindert ihre Bahn fort, und nur wenn sie sich sehr nahe kommen kann man einen Einflufs derselben auf einander beobachten; es hängt sich manchmal eins an das andere und trennt sich nach längerer oder kürzerer Zeit wieder von ihm. Meist jedoch bleiben die Gummigutttheilchen getrennt. — Man sieht also, dafs die Theilchen in grofser Nähe auf einander einwirken können, dafs aber diese ausnahmsweise Einwirkung die fragliche Bewegung nicht bedingt.

4. *Die Bewegung kann nicht von Wärmeunterschieden herrühren.* Denn

a) diese Unterschiede müfsten sich entweder endlich ganz ausgleichen, oder sich doch nach dem Einbringen des Flüssigkeitstropfens vermindern, während die zitternde Bewegung der Theilchen sich in Wirklichkeit nicht ändert.

b) Das Ausgleichen eines Wärmeunterschiedes müfste Strömungen von der Oberfläche nach dem Innern, oder zwischen denjenigen Stellen der Oberfläche, an welchen von aufsen eine höhere Temperatur erzeugt wird, und denen, an welchen eine niedere herrscht, oder umgekehrt, hervorrufen. Statt solcher Strömungen findet man aber jenes Zittern und Zucken, dessen Richtung in den kleinen Räumen von dem Durchmesser eines Theilchens wechselt. Man erkennt letzteres an sehr nahe neben einander liegenden oder

an zusammenhängenden Theilchen, welche später wieder auseinandergerissen werden. Es ist nun gar nicht einzusehen, wie in so aufserordentlich kleinen Räumen verschiedene Temperaturen sich dauernd erhalten oder entstehen sollten. Solche Strömungen, die von aufsen herrührten, von Erschütterungen oder Erwärmungen, hatte ich vorher Gelegenheit zu beobachten. Ich hatte anfangs kleine gefüllte und dann zugeschmolzene Glaskugeln von 15 Mllm. Durchmesser und eine Gasflamme zur Beleuchtung benutzt. Dabei beobachtete ich Strömungen der ganzen Wassermasse mit allen schwimmenden Theilchen, soweit sie im Sehfelde war, nach einer gemeinschaftlichen Richtung, also eine von der fraglichen durchaus verschiedene Bewegung.

c) Wenn die Unterschiede der Temperatur die Ursache der zitternden Bewegung seyn sollten, so müfsten diese zunehmen, wenn man die Temperatur der Umgebung plötzlich ändert. Um nun ein wenigstens annäherndes Maafs der Bewegung zu erhalten, mafs ich den zickzackförmigen Weg, welchen ein Theilchen in einer gewissen Zeit zurücklegte, und bekam daraus den mittleren Weg für eine Sekunde. Zu dem Ende setzte ich in den Brennpunkt eine feine getheilte Glasplatte, welche aufser den Theilungsstrichen zwei schwach auseinandergehende Querstriche enthielt. Dadurch entstanden kleine, mehr oder weniger gleichseitige, viereckige Räume, in denen man nach zwei auf einander senkrechten Richtungen Längen messen und nach allen anderen Richtungen schätzen konnte. Indem ich nun bei einer 450 fachen Vergröfserung die Bewegung eines Theilchens auf dem Liniennetze verfolgte, die ganz kleinen, nicht zu schätzenden Schwankungen unbeachtet liefs, von den deutlich bemerkbaren aber jedes Wegstückchen bis zu einem Richtungswechsel schätzte, und alle diese Stücke zusammenfügte, und zwar dadurch, dafs ich in den Zeitpunkten, in welchen eine volle Theilungseinheit zurückgelegt war, zählte, so erhielt ich den ganzen Weg in der gleichzeitig von einem Gehülfen gemessenen Beobachtungszeit. Ich bekam so bei den Theilchen von etwa 0,01 Mllm. Durch-

messer einen mittleren Weg in der Sekunde der zwischen 0,001 und 0,002 Mllm. schwankte und im Mittel 0,0016 Mllm. betrug. Ich nahm diese Messungen in einem Zimmer bei 17° C. der Luft vor, darauf brachte ich das Mikroskop mit dem Beobachtungsgegenstande plötzlich vor das Fenster, wo das Thermometer in der Luft 1° zeigte, von da aus setzte ich später den Gegenstand der strahlenden Wärme eines Ofens aus, oder liefs die Sonnenstrahlen durch den beleuchtenden Hohlspiegel auf ihn fallen. Bei allen diesen plötzlichen Veränderungen der Temperatur der Umgebung, wobei besonders bei der umgebenden kalten Luft eine rasche Abkühlung von aufsen, also eine ungleichförmige Temperatur, eintreten mufste, konnte ich keine Abnahme oder Zunahme der Bewegung bemerken. Sie schwankten immer zwischen denselben Gränzen, und die Mittel einzelner Beobachtungsreihen waren nicht mehr verschieden, als die Mittel von im Zimmer angestellten Beobachtungsreihen.

5. *Die Bewegung kann nicht von der Verdunstung herrühren.* Denn

a) wenn auch ein Verdampfen mit vom Boden aufsteigenden Blasen eine Bewegung im Inneren erzeugt, so ist doch nicht einzusehen, wie das Gleiche durch eine Verdunstung, die nur an der Oberfläche stattfindet, hervorgerufen würde. Die fragliche Bewegung findet aber im Inneren statt, was man findet, wenn man das Mikroskop auf verschiedene Schichten des Inneren einstellt.

b) Ich habe einen Tropfen unter dem beschriebenen Verschlusse beobachtet, wobei die Verdunstung fast vollständig aufgehoben war, aufserdem aber auch einen ganz unbedeckten Tropfen, der in einigen Minuten verdunstete. Die Bewegung war nun beidesmal dieselbe; also kann die Verdunstung nicht die Ursache seyn, da sie in einem Falle aufserordentlich viel schneller vor sich ging, ohne dafs ihre angebliche Wirkung bemerkbar zugenommen hätte.

Somit ist bewiesen, dafs die zitternde Bewegung der Theilchen nicht in den einzelnen Theilchen ihren Grund hat, da sie keine belebte Wesen, selbst nicht Theilchen von

solchen sind, noch auch in ihrer gegenseitigen Aufeinanderwirkung; ferner ist bewiesen, dafs die Bewegung nicht in einer aufser der Flüssigkeit liegenden Ursache ihre Entstehung findet, da weder Erschütterungen, noch ungleichförmige Erwärmung, noch Entziehung von Flüssigkeitstheilchen durch Verdunstung die Veranlassung seyn können; es bleibt uns daher Nichts übrig, als die Ursache in der Flüssigkeit an und für sich zu suchen, und sie *inneren*, *dem Flüssigkeitszustande eigenthümlichen Bewegungen* zuzuschreiben.

Diese Erklärung erhält noch eine unmittelbare Bestätigung in der Beobachtung, dafs die Gröfse der Bewegung in einer gewissen Weise von der Gröfse der Theilchen selbst abhängt. Bei Theilchen, deren Durchmesser zwischen 0,0006 und 0,0014 Mllm. lag, fand ich keinen durchgehenden wiederkehrenden Unterschied in der Gröfse der Bewegung; diese war im Mittel in 1 Sek. 0,0016 Mllm. Bei Theilchen von gröfserem Durchmesser war die Bewegung durchgehend geringer und betrug bei 0,0023 Mllm. Durchmesser im Mittel in 1 Sek. nur 0,0005 Mllm., war also etwa dreimal so klein, wie bei den kleineren Theilchen. Bei einem Durchmesser zwischen 0,0014 und 0,0023 Mllm. waren die Wege sehr schwankend, meist aber beträchtlich gröfser als 0,0005 Mllm. Bei einem gröfseren Durchmesser als 0,0023 Mllm. war die Bewegung noch geringer. Daraus geht nun hervor, dafs die im Wasser vorgehenden Bewegungen eine übereinstimmende Richtung in einem Raume haben, der jedenfalls weniger als 0,0023 Mllm. Durchmesser hat, dafs dagegen in einem Raume von 0,0023 Mllm. Durchmesser mehrere entgegengesetzte Bewegungen stattfinden, welche, indem sie zugleich auf das feste Theilchen wirken, sich an diesem theilweise aufheben. Ja es folgt weiter daraus, dafs der Durchmesser einer gleichförmig bewegten Wassermenge etwa halb so grofs als 0,0023 Mllm., also etwa 0,0012 Mllm. seyn wird; denn nur dadurch, dafs ein Körpertheilchen doppelt so grofs ist als eine Wassermenge von überall übereinstimmender Bewegung, kann jene Bestimmtheit und Nothwendigkeit eintreten, dafs mehrere von einander verschie-

dene Bewegungen in ziemlich gleicher Ausdehnung gleichzeitig auf es gerichtet sind, wie es nach den angeführten Beobachtungen bei einem Theilchen von einem Durchmesser von 0,0023 Mllm. und mehr der Fall seyn mufs. Dazu kommt noch, dafs die Gröfse 0,0012 Mllm. für die Ausdehnung der übereinstimmenden Bewegung mit der obigen Angabe nahe zusammenfällt, dafs bei Theilchen bis zu 0,0014 Mllm. Durchmesser eine Abnahme der Bewegung nicht bemerkt wurde. Wenn man nun andererseits bedenkt, dafs die Wellenlänge des rothen Lichtes in der Luft 0,00068 und im Wasser 0,00051 Mllm. ist, dafs man den Wärmestrahlen, weil ihre Brechbarkeit noch geringer, auch eine gröfsere Wellenlänge zuschreibt; so müfste mit dieser die Länge der stehenden Wellen in einem warmen Körper in einer nahen Beziehung stehen. Nach unserer Erklärung ist aber die Länge einer solchen stehenden Welle zugleich von der Länge der zusammenhängenden Masse in einer Flüssigkeit, oder von 0,0012 Mllm., nicht sehr verschieden. Diese Zahl soll nun der Wellenlänge der strahlenden Wärme, die gröfser als 0,00051 Mllm. ist, nahe stehen, und man sieht, dafs diefs die etwa doppelt so grofse Zahl 0,0012 leistet. Dadurch ist noch ein sehr bestimmter Beweis für die Richtigkeit unserer Erklärung des Wesens der Flüssigkeiten gegeben. Das Gewicht der vorhergehenden Beweise, dafs man die zitternde Bewegung keiner äufseren Ursache zuschreiben kann, wird also sehr verstärkt durch das Ergebnifs, dafs der Durchmesser der gleichartig bewegten Wassermengen von so kleiner Ausdehnung ist, dafs er mit der Wellenlänge des rothen Lichtes und noch mehr mit der der strahlenden Wärme nahe übereinstimmt.

Kehren wir jetzt zu der Untersuchung der Eigenschaften unseres Körpers mit gleichgerichteten Schwingungen der Körpermolecüle und Aetheratome zurück, und zeigen, dafs er die den Flüssigkeiten zukommende Eigenschaften der Verschiebbarkeit und der Cohäsion hat. Zuerst wollen wir einsehen, dafs er neben der beständigen Verschiebung auch

die Verschiebbarkeit der Theilchen durch äufsere Kräfte besitzt.

Wird an irgend einer Stelle ein äufserer Druck gegen seine Theilchen ausgeübt, so wird ein solches nicht augenblicklich ausweichen, was schon wegen des Widerstandes seiner Trägheit unmöglich ist; aber innerhalb der aufserordentlich kleinen Zeit einer Schwingungsdauer werden sich in den verschiedensten Richtungen von ihm Stellen ergeben haben, in welche es ausweichen kann, und es wird diefs nach derjenigen Seite hin geschehen, nach welcher die Mittlere der inneren und der äufseren Kräfte zuerst die genügende Gröfse zur gänzlichen Verschiebung erhält. Haben wir es mit einem in der Flüssigkeit sich bewegenden Körper zu thun, so wird zu seiner Bewegung — wenn diese so langsam ist, dafs man von einer Beschleunigung der Massen absehen kann — eine Kraft hinreichen, welche die Mittlere der, von den sich stets verschiebenden Körper- und Aetheratomen der Flüssigkeit herrührenden, stets veränderlichen Kräfte überwinden kann. In der Hydrostatik nimmt man diese mittlere auf jedes Flächentheilchen wirkende Kraft gleich dem Gewichte einer Flüssigkeitssäule, deren senkrechter Schnitt gleich jener Fläche, und deren Höhe gleich der Tiefe derselben unter der Oberfläche, also unveränderlich ist, während diese Kraft doch stets um jenen mittleren Werth schwankt. Die Schwankungen sind in Vergleich mit dem ganzen Drucke um so geringer, je gröfser die Fläche ist. Soll ein in Flüssigkeit eingetauchter Körper stetig, ohne Schwankung, einer äufseren Kraft folgen, so mufs diese in jedem Augenblicke gröfser seyn, als die gleichzeitige Mittelkraft aller jener schwankenden Kräfte. Soll z. B. ein Körper durch sein Gewicht stetig in der Flüssigkeit sinken, so mufs das Gewicht die eben bezeichnete Gröfse haben. Bei so kleinen Körperchen, wie sie in unserem vorhin beschriebenen Versuche gebraucht wurden, waren selbst Theilchen von beträchtlichem Eigengewichte, wie von Bleiweifs, nicht schwer genug zu der stetig sinkenden Bewegung, sondern sie folgten den wechselnden Richtungen

der Mittleren der von der Flüssigkeit herrührenden wechselnden Kraft und ihres Gewichtes. Im Mittel aber sanken sie doch, wenn auch langsam. Bei einem grofsen Körper heben sich die Schwankungen fast alle auf, und die übrig bleibende Schwankung des Druckes der Flüssigkeit wird wohl nicht gröfser seyn, als bei einem kleinen Körperchen; aber das Gewicht des Körpers ist so grofs, dafs er stetig sinken, sich überhaupt stetig bewegen kann. Man sieht also, dafs die *Verschiebbarkeit der Flüssigkeiten keine vollkommene,* d. i. durch beliebig kleine Kräfte zu bewährende ist. Sie ist aber eine *sehr grofse,* da sie durch sehr kleine Kräfte, die nur wenig gröfser als die Gewichte jener kleinen Körperchen sind, bewährt werden kann.

Die *Cohäsion*, welche man bei flüssigen Körpern durch die Tropfenbildung und durch die Erscheinung beobachtet, dafs es eine beträchtliche Kraft erfordert, um eine auf eine Flüssigkeit aufgesetzte benetzt werdende Platte von derselben abzureifsen, ist auch eine Eigenschaft unseres soeben untersuchten Körperzustandes. Denn wir haben gesehen, dafs in sehr kleinen Abständen im Inneren des Körpers sich die Stellen von einiger Ausdehnung wiederholen, an welchen die Molecüle einer trennenden Kraft widerstehen. Innerhalb jedes sehr kleinen Raumes befinden sich sowohl Stellen des Zusammenhanges, als solche der Verschiebung, so dafs die Cohäsion auf einer ganzen Fläche nur stellenweise wirksam und deswegen nicht so grofs wie in dem festen Körperzustande ist.

Dafs ferner die *mittlere Dichtigkeit im flüssigen Körper* nahezu gleich der des festen seyn kann, ist aus den obigen Ergebnissen erklärlich. An den Stellen des Zusammenhanges müssen die Abstände der Molecüle so grofs, oder kleiner seyn, als in dem festen Körper vor dem Schmelzen, weil ja sonst kein Zusammenhang stattfinden könnte; an den Stellen der Verschiebung dagegen sind sie gröfser, werden aber rasch ausgefüllt, so dafs sie nicht viel über jene steigen werden. Die mittlere Dichtigkeit wird also der des festen Körpers nahezu gleich seyn.

Die gegebene Erklärung des atomistischen Wesens der tropfbaren Flüssigkeiten genügt daher, wie ich glaube, allen zu stellenden Anforderungen. Sie erklärt die durch das Schmelzen gebunden werdende Wärme, die Verschiebbarkeit der Theilchen und die Cohäsion, und wird durch die Beobachtungen der Molecularbewegung aufs enschiedenste unterstützt, während sie selbst wieder für diese die allein befriedigende Erklärung liefert.

V. *Zur Geschichte der Spectral-Analyse und der Analyse der Sonnenatmosphäre; von G. Kirchhoff.*

In meinen »*Untersuchungen über das Sonnenspectrum und die Spectren der chemischen Elemente*[1])« habe ich einige kurze historische Bemerkungen über ältere Arbeiten gemacht, die sich auf die in denselben behandelten Gegenstände beziehen. Ich habe dabei gewisse Veröffentlichungen mit Stillschweigen übergangen; einige, weil ich sie nicht kannte, andere, weil sie mir von keinem erheblichen Interesse für die Geschichte der in Rede stehenden Entdeckungen zu seyn schienen. Nachdem ich *jene* kennen gelernt und mich überzeugt habe, dafs *diesen* von anderen Seiten mehr Gewicht beigelegt wird, als ich ihnen zuschrieb, will ich jene historischen Bemerkungen hier zu vervollständigen suchen.

1. Ich habe vor Allem unter denjenigen, die sich mit der Beobachtung der Spectren farbiger Flammen beschäftigt haben, Herschel und Talbot zu erwähnen, deren Namen hier um so weniger mit Stillschweigen übergangen werden dürfen, als sie bereits mit Bestimmtheit den Nutzen bezeichnet haben, den diese Beobachtung dem Chemiker zu

1) Abhandl. der Berl. Akademie 1861.

gewähren im Stande ist. Die Kenntnifs ihrer Arbeiten verdanke ich zum grofsen Theile Hrn. A. Miller, der einen Nachweis derselben in der Nummer zum 19. April 1862 der »*Chemical News*« gegeben hat. In dem Bande der *Edinburgh Phil. Trans.* 1822, *p.* 455, heifst es hier, beschreibt J. Herschel kurz die Spectren von Chlorstrontium, Chlorkalium, Chlorkupfer, salpetersaurem Kupfer und Borsäure. Derselbe Beobachter sagt in dem Artikel *Light, Encycl. Metrop.* 1827, *p.* 438: »*Salts of soda give a copious and purely homogeneous yellow, of potash a beautiful pale violet.*« Er führt dann die Farben an, welche Salze von Kalk, Strontian, Lithium, Baryt, Kupfer und Eisen geben und fährt fort: »*Of all salts the muriates succeed best, from their volatility. The same colours are exhibited also, when any of the salts in question are put in powder into the wick of a spirit-lamp*« .... »*The colours thus communicated by the different bases to flame afford, in many cases, a ready and neat way of detecting extremely minute quantities of them*« ... »*The pure earths, when violently heated, as has recently been practised by Lieutenant Drummond, by directing on small spheres of them the flames of several spirit-lamps, urged by oxygen gas, yield from their surfaces lights of extraordinary splendour, which, when examined by prismatic analyses, are found to possess the peculiar definite rays in excess which characterise the tints of flames coloured by them, so that can be no doubt that these tints arise from the molecules of the colouring matter reduced to vapour, and held in a state of violent ignition.*«

Talbot sagt [1]): »*The flame of sulphur and nitre contains a red ray, which appears to me of a remarkable nature.*« .... »*This red ray appears to possess a definite refrangibility, and to be characteristic of the salts of potash, as the yellow ray is of the salts of soda, although, from its feeble illuminating power, it is only to be de-*

1) Brewster's *Journ. of Seience, V,* 1826, *Chemical News April* 27, 1861.

tected with a prism. If this should be admitted, I would further suggest that whenever the prism shows a homogeneous ray of any colour, to exist in a flame, this ray indicates the formation or the presence of a definite chemical compound.« Etwas weiter sagt er bei der Besprechung des Spectrums von Rothfeuer nach Erwähnung der so oft auftretenden gelben Linie: »*the other lines may be attributed to the antimony, strontia etc., which enter into this composition. For instance, the orange ray may be the effect of the strontia, since Mr. Herschel found in the flame of muriate of strontia a ray of that colour. If this opinion should be correct and applicable to the other definite rays, a glance at the prismatic spectrum of a flame may show it to contain substances which it would otherwise require a laborious chemical analysis to detect.«* In einer späteren Mittheilung [1]) sagt derselbe Physiker nach der treffenden Beschreibung der Lithium- und Strontiumspectren: »*Hence, I hesitate not to say that optical analysis can distinguisch the minutest portions of these two substances from each other with as much certainty, if not more, than any other known method«.*

Es ist durch diese Aeufserungen der Gedanke der »chemischen Analyse durch Spectralbeobachtungen« vollkommen klar ausgedrückt; — aber durch andere (von Hrn. A. Miller bei seinem Berichte nicht erwähnte) Aussprüche derselben Beobachter, die in denselben Abhandlungen vorkommen, aus welchen die vorigen Citate genommen sind, wird den vorher angeführten Schlüssen geradezu widersprochen und die Basis dieser Analyse völlig in Frage gestellt.

Herschel sagt in seinem Artikel *Light*, fast unmittelbar vor den oben angegebenen Worten [2]): »In gewissen Fällen, wenn die Verbrennung sehr stark ist, z. B. wenn man in die Flamme einer Oellampe mit dem Löthrohr bläst, oder in dem oberen Ende der Flamme einer Spirituslampe,

1) *London and Edingburgh Phil. Mag. Third Series,* 1834, *vol. IV, p.* 114; *Chemical News, April* 27, 1861.

2) Herschel, vom Licht; übersetzt von Schmidt, S. 265.

oder wenn Schwefel in einen weifsglühenden Schmelztiegel geworfen wird, entsteht eine grofse Menge von reinem und homogenem, gelbem Licht; und im letzteren Falle macht dasselbe fast das ganze Licht aus. Dr. Brewster hat dasselbe gelbe Licht dann gefunden, wenn man erhitzten, mit Wasser vermischten Weingeist anzündet.«

Talbot erklärt [1]): »*Hence the yellow rays may indicate the presence of soda, but they nevertheless frequently appear, where no soda can be supposed to be present.*« Er führt dann an, dafs das gelbe, von Herschel entdeckte Licht des brennenden Schwefels identisch mit dem gelben Lichte der Flamme des kochsalzhaltigen Alkohols ist, und erzählt, dafs er zu der Vermuthung geleitet sey, dafs das gelbe Licht, welches entstand, wenn in einer Flamme Salz auf einen Platinstreifen gestreut wurde, »*was owing to the water of crystallisation rather than to the soda; but then*«, fährt er fort, »*it is not easy to explain why the salts of potash, etc., should not produce it likewise. Wood, ivory, paper, etc., when placed in the gasflame, give off, besides their bright flame, more or less of this yellow light, which I have always found the same in its characters. The only principle which these various bodies have in common with the salts of soda is water; yet I think that the formation or presence of water cannot be the origin of this yellow light, because ignited sulphur produces the very same, a substance with which water is supposed to have no analogy.*» »*It may be worth remark*«, fügt er hier in einer Anmerkung hinzu, »*though probably accidental, that the specific gravity of sulphur is* 1,99, *or almost exactly twice that of water.*« »*It is also remarkable*«, fährt er dann im Texte fort, »*that alcohol burnt in an open vessel, or in a lamp with a metallic wick, gives but little of the yellow light; while if the wick be of cotton, it gives a considerable quantity, and that for an unlimited time. (I have found other instances of a change of colour in flames owing to the mere presence of the substance which suffers no*

1) *Brewster's Journal V*, 1826.

diminution in consequence. Thus, a particle of muriate of lime on the wick of a spirit-lamp will produce a quantity of red and green rays for a whole evening without being itself sensibly diminished.)« Die gelbe Linie schreibt er in den späteren Theilen der Abhandlung dann bald Natronsalzen, bald dem Schwefel zu. So sagt er bei der schon erwähnten Besprechung des Spectrums des Rothfeuers: »*The bright line in the yellow is caused, without doubt, by the combustion of the sulphur.*«

Man mufs hiernach gestehen, dafs die Behauptung, die so oft genannte gelbe Linie zeige die Anwesenheit von Natriumverbindungen in der Flamme mit Sicherheit an, nach den Arbeiten von Herschel und Talbot durchaus nicht als erwiesen angesehen werden kann. Im Gegentheile führen die so mannigfaltigen, von diesen erwähnten Entstehungsarten der Linie viel eher zu dem Schlusse, dafs dieselbe überhaupt nicht durch einen gewissen chemischen Bestandtheil der Flamme bedingt ist, sondern durch einen Procefs von unbekannter Natur, der bei den verschiedensten chemischen Elementen, bald leichter, bald schwerer vor sich gehen kann. Fafste man eine solche Ansicht über diese gelbe Linie, so müfste man eine ähnliche über die andere in Flammenspectren beobachteten Linien, die viel weniger untersucht waren, sich bilden, und man wurde in dieser noch bestärkt durch die Angabe von Talbot, nach der ein Stück Chlorcalcium durch seine *blofse Gegenwart* auf dem Dochte einer Flamme, und *ohne eine Verminderung zu erleiden,* eine rothe und eine grüne Linie in dem Spectrum derselben hervortreten läfst.

Die Versuche von Wheatstone[1]), Masson, Ångström, van der Willigen und Plücker über das Spectrum des elektrischen Funkens oder Lichtes (die schon in

1) Wheatstone experimentirte nicht allein mit dem Funken der Elektrisirmaschine, sondern auch mit dem Volta'schen und dem Inductions-Funken. *Report of the British Association for the Advancement of Science* 1835; *Chemical News March* 23, 1861; *Chemical News March* 30, 1861.

meinen »Untersuchungen über das Sonnenspectrum und die Spectren der chemischen Elemente,« Abhandlungen der Akad. d. Wissensch. zu Berlin, 1861 S. 70, angeführt sind), sowie die Versuche von Despretz [1]), aus denen dieser Physiker schlofs, dafs die hellen Linien des Spectrums des Lichtes einer galvanischen Säule eine von der Stromstärke unabhängige Lage haben, konnten der Ansicht zur Stütze dienen, dafs die hellen Linien des Spectrums eines glühenden Gases ausschliefslich durch die einzelnen chemischen Bestandtheile desselben bedingt sind; aber den *Beweis* für diese Ansicht konnten sie nicht liefern. Hierzu waren die Bedingungen bei ihnen zu verwickelt, die Vorgänge, die in einem elektrischen Funken stattfinden, zu wenig gekannt. Dazu kommt noch, um die Beweiskraft dieser Versuche in Bezug auf die genannte Frage zu erschüttern: die Verschiedenheit der Farbe des elektrischen Lichtes in verschiedenen Theilen einer Geifsler'schen Röhre, der Umstand, dafs van der Willigen bei denselben Elektroden und unveränderter chemischer Beschaffenheit des Gases, in dem die Elektricität überging, verschiedene Spectren erhielt, wenn er die Dichtigkeit dieses Gases in genügenden Gränzen änderte, und endlich eine Beobachtung von Ångström, die dieser beiläufig erwähnt. Ångström sagt [2]): »Schon Wheatstone hat bemerkt, dafs, wenn die Pole aus zwei verschiedenen Metallen bestehen, das Spectrum die Linien beider Metalle enthält. Es war deshalb von Interesse zu untersuchen, ob eine Verbindung derselben Metalle, besonders eine chemische, auch die Linien beider Metalle gebe, oder sich dieselbe durch Auftreten neuer Linien auszeichne. Es zeigte sich, dafs das erste der Fall ist. Der einzige Unterschied bestand blofs darin, dafs gewisse Linien fehlten oder sich mit gröfserer Schwierigkeit zeigten; aber wenn sie sich zeigten, erschienen sie immer an denselben Stellen, wie bei den einzelnen Metallen.« »*Bei ZnSn*« heifst es aber in dem folgenden Absatz »*waren die Linien im Blau*

1) *Compt. rend. XXXI, p.* 419 (1850).
2) Pogg. Ann. Bd. 94 S. 150.

etwas nach dem Violetten verschoben, aber höchst unbedeutend.« Hätte eine solche Verschiebung, wenn auch eine noch so kleine, hier *wirklich* stattgefunden, so wäre daraus zu schliefsen: entweder, dafs die hellen Linien des elektrischen Funkens anderen Gesetzen folgen, als die eines glühenden Gases, oder, dafs die letzteren *nicht* ausschliefslich durch die einzelnen chemischen Bestandtheile desselben bedingt sind.

Es konnte die in Beziehung auf die Linien glühender Gase aufgestellte Frage nur entschieden werden durch Versuche unter den möglichst einfachsten Verhältnissen, durch Beobachtung der Spectren von Flammen. Solche Beobachtungen sind wieder 1845 von Hrn. A. Miller angestellt; aber diese haben zur Lösung jener Frage keinen Beitrag geliefert. Hr. A. Miller hat das Verdienst, zuerst Abbildungen von Flammenspectren veröffentlicht zu haben; aber diese Abbildungen sind wenig gelungen. Allerdings sagt Hr. Crookes in Beziehung auf dieselben bei dem Wiederabdruck der zugehörigen Abhandlung [1]: »*We cannot, of course, give the coloured diagrams with which it was originally illustrated; but we can assure our readers that, after making allowance for the imperfect state of chromolithographie sixteen years ago, the diagrams of the spectra given by Prof. Miller are more accurate in several respects than the coloured spectra figured in recent numbers of the scientific periodicals.*« Dieser »Versicherung« des Hrn. Crookes gegenüber kann ich aber anführen, dafs ich versuchsweise die Abbildungen des Hrn. Miller mehrfach Personen vorgelegt habe, die mit den betreffenden Spectren vertraut waren, und sie aufgefordert die Zeichnungen aufzusuchen, die die Spectren von Strontium, von Calcium und von Baryum darstellen sollen, ohne dafs es Einem gelungen wäre, die richtigen zu finden.

Es hat zuerst Swan bei Gelegenheit seiner klassischen Arbeit »über die prismatischen Spectren der Flammen von Kohlenwasserstoffverbindungen« (die schon in den Abhand-

1) *Chemical News Mai* 18, 1861.

lungen der Akad. der Wissensch. zu Berlin 1861, S. 68, und in der gemeinsamen Abhandlung von Bunsen und mir Pogg. Ann. Bd. 110 S. 168 angeführt ist) durch Versuche zu entscheiden gesucht, ob die fast immer auftretende gelbe Linie ausschliefslich durch Natriumverbindungen hervorgebracht seyn könne. Er prüft, wie klein die Menge Kochsalz ist, die diese Linie noch deutlich zeigt; er findet diese Menge über alle Vorstellung klein, und schliefst dann: »betrachten wir die fast universelle Verbreitung der Natriumsalze und die merkwürdige Energie derselben zur Hervorbringung eines gelben Lichtes, so scheint es sehr wahrscheinlich, dafs die gelbe Linie *R*, welche in dem Spectrum fast aller Flammen erscheint, jedesmal von der Anwesenheit kleiner Natriummengen herrührt.« Der eigentliche Zweck der in Rede stehenden Arbeit war die Vergleichung der Spectren verschiedener Kohlenwasserstoffflammen. »Das Resultat dieser Vergleichung war: dafs in allen Spectren, erzeugt durch Substanzen von der Form $C_r H_s$, oder der Form $C_r H_s O_t$, die hellen Linien identisch sind. In einigen Fällen zwar sind gewisse, sehr schwache Linien, die im Spectrum der Bunsen'schen Lampe vorkommen, nicht sichtbar. Die Helligkeit der Linien variirt mit dem Verhältnifs der Kohle zum Wasserstoff in der verbrennenden Substanz und ist am gröfsten, wo die meiste Kohle vorhanden ist« . . . »Die absolute Identität, welche diesem nach zwischen den Spectren unähnlicher Kohlenwasserstoffverbindungen existirt, ist eine nicht wenig merkwürdige; denn sie beweist, 1) dafs die Lage der Linien im Spectrum nicht variirt mit dem Verhältnifs von Kohle und Wasserstoff in dem verbrennenden Körper, wie hervorgeht, wenn man die Spectren des Lichts vom leichten Kohlenwasserstoff CH_2, ölbildendem Gase C_2H_2 und Terpentinöl $C_{10}H_8$ vergleicht; 2) dafs die Gegenwart des Sauerstoffs den Charakter der Spectren nicht ändert, da Aether C_4H_5O und Holzgeist $C_2H_4C_2$ Spectra geben, die identisch sind mit denen von Paraffin $C_{20}H_{20}$ und Terpentinöl $C_{10}H_8$.«

»In gewissen Fällen wenigstens afficirt die Beimengung

anderer Substanzen zu den Kohlenwasserstoffverbindungen die Linien des Spectrums nicht. So habe ich gefunden, dafs ein Gemisch von Alkohol und Chloroform mit einer Flamme brennt, die eine sehr leuchtende grüne Hülle hat — ein charakteristisches Kennzeichen der Anwesenheit des Chlors —, und in deren Spectrum sind keine Linien sichtbar. Facht man indefs die Flamme mit dem Löthrohr an, so nimmt das Licht der Hülle ab, und die gewöhnlichen Linien des Kohlenwasserstoffspectrums werden sichtbar.«

Swan hat durch diese Arbeit einen äufserst schätzenswerthen Beitrag zur Beantwortung der hier mehrfach aufgestellten Frage, ob die hellen Linien eines glühenden Gases ausschliefslich von den einzelnen chemischen Bestandtheilen desselben abhängen, geliefert; aber er hat die Frage in ihrer Allgemeinheit und mit Bestimmtheit nicht beantwortet; er hat sie sich auch nicht gestellt; er wollte seine Untersuchung auf die Spectren der Kohlenwasserstoffflammen beschränken; zur Untersuchung jener gelben Linie wurde er dabei durch das so häufige Vorkommen derselben auch in diesen Spectren veranlafst.

Niemand hat sich, wie es scheint, jene Frage vor Bunsen und mir, mit Klarheit vorgelegt; es war das wichtigste Ziel unserer gemeinsamen Arbeit, dieselbe zu beantworten; durch Versuche, die in der mannigfaltigsten Weise abgeändert wurden, und die zum gröfsten Theile neu waren, wurden wir zu *der* Entscheidung geführt, die die Grundbedingung für die »chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen« bildet.

2. Auch in Beziehung auf die Geschichte der chemischen Analyse der Sonnenatmosphäre habe ich hier noch Einiges anzuführen.

Den Kern der von mir entwickelten Theorie der Chemie der Sonne bildet ein Satz, der kurz ausgesprochen lautet: für jede Gattung von (Wärme- oder Licht-) Strahlen ist das Verhältnifs zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen für alle Körper bei derselben Temperatur das gleiche. Aus diesem Satze folgt leicht,

dafs ein glühender Körper, der nur Lichtstrahlen von gewissen Wellenlängen aussendet, auch nur Lichtstrahlen von denselben Wellenlängen absorbirt; woraus dann weiter sich ergiebt, wie aus den dunkeln Linien des Sonnenspectrums auf die Bestandtheile der Sonnenatmosphäre geschlossen werden kann.

In seinen »optischen Untersuchungen«[1]) stellt Ångström S. 144 den Satz auf, dafs ein Körper »im glühenden Zustande gerade alle die Lichtarten aussenden mufs, welche er in gewöhnlicher Temperatur absorbirt.« Dem Satze folgen die Worte: »Die Prüfung der Richtigkeit dieses Satzes ist indefs grofsen Schwierigkeiten unterworfen, weil ein ins Glühen versetzter Körper unter ganz anderen Elasticitätsverhältnissen auftritt, als unter welchen sein Absorptionsvermögen geprüft wurde.« Diese Worte sind in der Verbindung, in der sie stehen, unverständlich; sie würden verständlich, wenn man annähme, dafs Ångström in seinem Satze eigentlich hätte sagen wollen: ein Körper müsse in glühendem Zustande gerade alle die Lichtarten aussenden, welche er bei *derselben* Temperatur absorbirt. Eine solche Interpretation wird aber durch die unmittelbar folgende Auseinandersetzung Ångström's keineswegs begünstigt. Diese lautet: »Einen indirecten Beweis von der Richtigkeit des Satzes liefert indefs der von Hrn. Niepce de Saint-Victor entdeckte Zusammenhang zwischen der Farbe, welche ein Körper der Alkoholflamme ertheilt, und der, welche das Licht entwickelt auf einer Silberscheibe, die mit dem in Rede stehenden Körper chlorirt worden. Da nämlich die Silberscheibe, mit Chlor allein behandelt, alle Farbennüancen des Sonnenspectrums annimmt, mit einem färbenden Körper zugleich behandelt, aber fast ausschliefslich die Farbe des Körpers zeigt, so kann diefs nicht anders geschehen, als dafs die so zubereitete Silberscheibe ausschliefslich gerade die Farbe absorbirt, welche dem färbenden Körper angehört.« Ohne zu versuchen im Uebrigen diesem »Beweise« zu folgen, erkennt man,

1) Pogg. Ann. Bd. 94 (1853).

dafs bei demselben die Ausstrahlung einer Kochsalz*flamme*, z. B., in Beziehung gesetzt wird zu der Absorption einer *kalten*, mit Kochsalz behandelten Silberplatte.

Der Sinn, den man dem Satze beilegen könnte, wird aber ganz und gar in Frage gestellt durch eine Bemerkung, die Ångström S. 143 macht. Es heifst hier: »Dabei ist jedoch wohl zu merken, dafs ein Medium nicht blofs die Schwingungsbewegungen absorbirt, welche es am leichtesten annimmt, sondern auch die, welche zu ihm [1]) in einem einfachen Verhältnifs stehen, wie Octave, Terz usw.« Um den Widerspruch zu erkennen, in dem diese Behauptungen mit einander stehen, denke man sich einen Körper, der gewisse Schwingungsbewegungen mit gleicher Leichtigkeit, und andere gar nicht annehmen kann; nach dem Satze Ångström's S. 144 *kann* dieser Körper *nur* die ersteren Schwingungsbewegungen absorbiren, nach der Bemerkung desselben S. 143 *mufs* er, aufser auf sie, auch noch auf gewisse andere eine Absorption ausüben.

Man sieht, dafs der Satz, der die Grundlage der chemischen Analyse der Sonnenatmosphäre bildet, Ångström schon vorgeschwebt hat, aber freilich nur in unbestimmten Umrissen. Der theoretischen Betrachtung, durch welche Ångström denselben herzuleiten sucht, liegt derselbe Gedanke zu Grunde, den später Stokes [2]) bei Besprechung meiner ersten Veröffentlichung über die Umkehrung der Flammenspectren in richtigerer Weise ausgeführt hat. Stokes vergleicht hier die Absorption, die eine Flamme auf solche Strahlen ausübt, wie sie sie selbst aussendet, mit der Resonanz, die in einem tonfähigen Körper erregt wird durch Tonwellen von der Höhe derer, die dem Körper selbst zukommen. Diese Vergleichung kann, wenn es gelingt sie weiter auszuführen, die wichtigsten Resultate gewähren; wie Stokes sie gegeben hat, ist sie von Interesse, weil sie ein der Anschauung nahe liegendes *Bild* für jene Absorption liefert; einen *Beweis* für den Satz, dafs ein glühender Kör-

1) *Ihm* ist wohl ein Fehler der Uebersetzung und dafür *ihnen* zu lesen.
2) *Phil. Mag. March* 1860.

per, der nur Lichtstrahlen von gewissen Wellenlängen aussendet, auch nur Lichtstrahlen von denselben Wellenlängen absorbirt, enthält sie aber *nicht*; die Theorie der Resonanz und die Theorie der Entstehung und der Absorption der Licht- und Wärmestrahlen sind bis jetzt zu wenig ausgebildet, als dafs auf einem solchen Wege der genannte Satz sich gegenwärtig beweisen liefse.

3. In den *Trans. of the R. Soc. of Edinburgh* für 1858 befindet sich eine Abhandlung von Balfour Stewart, in der dieser sehr interessante Versuche über Wärmestrahlung und Absorption von theilweise diathermanen Platten beschreibt. Er findet hier, dafs eine Steinsalzplatte weniger diatherman ist für Strahlen, die eine andere auf 100° C. erwärmte Steinsalzplatte aussendet, als für solche, die von einer Rufsfläche bei derselben Temperatur ausgehen. Hieraus und aus ähnlichen Erscheinungen, die Platten von Glas und Glimmer zeigen, folgert er: »*that every body which sifts heat in its passage through its substance, is more opaque with regard to heat radiated by a thin slice of its own substance, than it is with regard to ordinary heat.*« Er erinnert dann an das von Prevost zuerst erkannte Princip, nach dem ein Körper in einer Umgebung von gleicher Temperatur so viel Wärme absorbiren mufs, als er selbst ausstrahlt, und sagt dann: »*Considering, therefore, the heat of any temperature to consist of heterogeneous rays, we may state the law thus: The absorption of a plate equals its radiation, and that for every description of heat.*«

Dieser Schlufs kann ein *strenger* nicht seyn, schon deshalb nicht, weil aus Versuchen, die nur ein *Mehr* und ein *Minder* kennen gelehrt haben, mit Strenge keine *Gleichheit* geschlossen werden kann. Der Satz, zu dem er führt, kann nicht als durch ihn bewiesen angesehen werden, sondern nur als eine Hypothese, die einer schärferen Prüfung und überdiefs auch einer näheren Präcisirung der in ihr vorkommenden Ausdrücke bedarf. Stewart selbst betrachtet auch nicht seinen Satz als hierdurch strenge bewiesen; denn

unmittelbar nach dem Ausspruche desselben sagt er: »*A more rigid demonstration may be given thus:*« und geht dann in tiefere Betrachtungen ein, die einen solchen strengeren Beweis liefern sollen, und aus denen man auch näher erkennt, welche Bedeutung den Ausdrücken *absorption* und *radiation* beizulegen ist. Aber diese Betrachtungen haben nicht die nöthige Allgemeinheit und die nöthige Schärfe, um ihren Zweck zu erreichen, so dafs trotz derselben der Satz von Stewart eine Hypothese bleibt, der einige Wahrscheinlichkeit gegeben ist.

Stewart findet aus seinen Versuchen, dafs theilweise diathermane Platten um so mehr Wärme ausstrahlen, je dicker sie sind, und schliefst hieraus mit vollkommenem Rechte, dafs eine Strahlung ebensowohl von dem Inneren der Körper, als von ihrer Oberfläche ausgeht. Er knüpft hieran die Frage: »*are we to suppose each particle of each substance to have at a given temperature an independent radiation of its own, equal, of course, in all directions? A priori*«, fährt er fort, »*this is the most probable supposition, and it seems likewise to be conformable to experiment.*« Das in diesen Worten ausgesprochene Princip bildet den Prüfstein für die Richtigkeit jenes Satzes bei dem Beweise, den Stewart für denselben zu geben sucht. Er sagt: »*the question arises, is the law of an equal and independent radiation of each particle of a body theoretically consistent with equilibrium of temperature? That is, suppose we have any irregularly-shaped inclosure walled round with a variaty of substances, and each particle of each substance radiating into the inclosure, from the sides of which it is reflected many times backwards and forwards before it is finally absorbed, — this being the case, will the law of equal and independent radiation, and those of reflection and refraction so fit with one another, that every particle of the walls of the inclosure shall absorb precisely as much heat as it radiates? It will be endeavoured to show that these laws are so adapted to each other.*« Mit Benutzung des Gesetzes »von der gleichen

und unabhängigen Strahlung« und der Gesetze der Reflexion und Brechung bildet nun **Stewart** die Gleichung, die den zu beweisenden Satz von der Gleichheit der Absorption und Radiation für jede Wärmegattung ausspricht. Es zeigt sich, dafs diese Gleichung keinen Widerspruch enthält, sondern eine mögliche Eigenschaft der inneren Strahlung in einem Körper ausdrückt. Er schliefst daraus, dafs der Satz von der Gleichheit der Absorption und Radiation für jede Strahlengattung bestehen *mufs*. Es ist das offenbar ein Fehlschlufs. Durch die bezeichnete Betrachtung wird der Satz nur als *möglich*, nicht als nothwendig nachgewiesen.

Die in Rede stehende Betrachtung ist, weiter, von **Stewart** nicht in der Allgemeinheit durchgeführt, die in den oben citirten Worten ausgesprochen ist, sondern nur für einen sehr speciellen Fall. Im Anschlufs an diese Worte sagt er: »*and I shall select for the proof a definite form and description of inclosure; the conclusions arrived at rendering it highly probable (if not rigidly demonstrating) that the same adaptation will hold good for every inclosure, however irregular or varied.*« Der Fall, den er betrachtet, ist der, dafs ein, durch eine Ebene begrenzter, im Uebrigen unbegrenzter Körper einer schwarzen Fläche, die jener Ebene parallel ist, gegenübersteht. In dem Beweise, den **Stewart** in diesem Falle für seine Behauptung giebt, ist endlich noch ein Fehler, der sich in dem Resultate verräth, zu dem der Verfasser gelangt. Er schliefst: »*We have, therefore, two laws necessary to the equilibrium of temperature, — 1st, That the absorption of a particle is equal to its radiation, and that for every description of heat; 2d, That the flow of heat from the interior upon the surface of a substance of indefinite thickness, is proportional caeteris paribus to its index of refraction, and that for every description of heat.*« Dieses zweite Gesetz (welches die oben bezeichnete Gleichung ausspricht, die, wie erwähnt, eine mögliche Eigenschaft der inneren Strahlung in einem Körper angiebt), ist nicht richtig; die in ihm bezeichnete Gröfse ist nicht dem Brechungsverhält-

nifs, sondern dem Quadrat desselben proportional.[1]) Bei einer späteren Gelegenheit[2]) äufsert Stewart selbst (aber ohne seine frühere, damit im Widerspruch stehende Behauptung zu erwähnen): »*Now if R denote the radiation of lamplack, and p the index of refraction of an uncrystallized medium, it may be shown, that the internal radiation as thus defined is equal to* Rp^2.

4. Hr. A. Miller sagt am Schlusse seiner schon oben erwähnten Abhandlung über gefärbte Flammen: »*It may be interesting to remark, in connection with the speculations on the absorptive action of the sun's atmosphere, that if solar light be transmitted through a flame exhibiting well-marked black lines, the lines reappear in the compound spectrum, provided the light of day be not too intense compared with that of the coloured flame. This may be seen in the red light of the nitrate of strontia, and less perfectly in the green of the chloride of copper. It would, therefore, appear that luminous atmospheres exist in which not only certain rays are wanting, but which exercise a positive absorptive influence on other lights.*« In seinem Berichte »*on spectrum analysis*« in der Nummer der *Chemical News* vom 19. April 1862 führt Hr. Miller diese Zeilen an, ohne eine Bemerkung über das Verhältnifs zu machen, in dem seine Beobachtungen und sein aus derselben gezogener Schlufs zu dem, was ich gefunden habe, stehen. In der Nummer vom 18. Mai 1862 desselben Journals schreibt Hr. Crookes mit Bezug auf dieselben Worte: »*This paragraph shows that Prof. Miller has anticipated, by nearly sixteen years, the remarkable discovery, ascribed to Kirchhoff, of the opacity of certain coloured flames to light of their own colour.*«

Man braucht nur mit *einiger* Aufmerksamkeit die Worte des Hrn. Miller zu lesen, um zu erkennen, dafs der Schlufs,

1) Vergl. Kirchhoff, Untersuchungen über das Sonnenspectrum und die Spectren der chemischen Elemente; 2. Ausgabe, Berlin 1862, S. 37.

2) *Report of the Brit. Ass. for the Advancement of Sc. for* 1861, *p.* 107.

zu dem er kommt, gerade das Gegentheil von meinem Schlusse ist, dabei aber auch einzusehen, dafs sein Schlufs ein unrichtiger ist. Läfst man *schwaches* Tageslicht durch eine gefärbte Flamme gehen, so macht sich die Absorption dieser nicht bemerklich; ihre hellen Linien erscheinen *heller* als die Umgebung, weil in ihnen zu dem Tageslichte noch das Licht der Flamme hinzukommt.

5. Bald nach meiner ersten, kurzen Veröffentlichung [1]) über die chemische Analyse der Sonnenatmosphäre erhielt ich folgende briefliche Mittheilung von Prof. W. Thomson:

Prof. Stokes mentioned to me at Cambridge sometime probably about ten years ago, that Prof. Miller had made an experiment testing to a very high degree of accuracy the agreement of the double dark line D of the solar spectrum with the double bright line constituting the spectrum of the spirit lamp burning with salt. I remarked that there must be some physical connexion between two agencies presenting so marked a characteristic in common. He assented and said, he believed a mechanical explanation of the cause was to be had on some such principles as the following: Vapour of sodium must possess by its molecular structure a tendency to vibrate in the periods corresponding to the degree of refrangibility of the double line D. Hence the presence of sodium in a source of light, must tend to originate light of that quality. On the other hand vapour of sodium in an atmosphere round a source must have a great tendency to retain in itself i. e. to absorb and to have its temperature raised by light from the source of the precise quality in question. In the atmosphere around the sun, therefore, there must be present vapour of sodium, which, according to the mechanical explanation thus suggested, being particularly opaque for light of that quality, prevents such of it as is emitted from the sun from penetrating to any considerable distance through the surrounding atmosphere. The test of this theory must be had in ascertaining whether or not vapour of

1) Monatsberichte der K. Akad. der Wissensch. zu Berlin, Oct. 1859.



sodium has the special absorbing power anticipated. I have the impression that some Frenchmen did make this out by experiment, but I can find no reference on that point.

I am not sure whether Prof. Stokes' suggestion of a mechanical theory has ever appeared in print. I have given it in my lectures regularly for many years, always pointing out along with it that solar and stellar chemistry were to te studied by investigating terrestrial substances giving bright lines in the sectra of artificial flames corresponding to the dark lines of the solar and stellar spectra.«

In der Nummer des *Phil. Mag.* für Febr. 1862 sagt Prof. Thomson *p.* 158: »*The last eight or nine years Stokes' principles of solar and stellar chemistry have been taught in the public lecture on natural philosophy in the university of Glasgow; and it has been shown as a first result, that there certainly is sodium in the sun's atmosphere. The recent application of these principles in the splendid researches of Bunsen and Kirchhoff (who made an independent discovery of Stokes' theory), has demonstrated with equal certainty that there are iron and manganese, and several of our other known metals in the sun.*«

Aus jenem Briefe — der auf meine Veranlassung *Phil. Mag. Ser.* 4, *Vol. XX*, *p.* 20 und in einer Uebersetzung *Ann. d. ch. et de ph. Ser.* 3, *Vol.* 62 *p.* 190 abgedruckt ist — sieht man, dafs vor vielen Jahren schon Stokes gesprächsweise die Idee geäufsert hat, dafs man vielleicht aus den dunkeln Linien des Sonnenspectrums würde auf die chemische Beschaffenheit der Sonnenatmosphäre schliefsen können. Dafs diese Idee richtig ist — dafs nämlich eine Flamme die ihr hypothetisch von Stokes zugeschriebene Absorption ausübt, und dafs die hellen Linien des Spectrums eines glühenden Gases mit Sicherheit auf die chemischen Bestandtheile desselben zu schliefsen erlauben — ist erst durch meine theoretischen Betrachtungen und durch die Versuche, die ich theils mit Bunsen, theils allein angestellt habe, erwiesen; und eben deshalb wahr-

scheinlich ist früher (während eines Zeitraums von etwa 10 Jahren) von Niemandem etwas über jene, gesprächsweise von Stokes geäufserte Idee durch den Druck veröffentlicht worden. Es steht in einem auffallendem Widerspruche hiermit, wenn jetzt Prof. Thomson sagt: »durch Stokes' Principien der Chemie der Sonne und der Fixsterne ist gezeigt, dafs sicher sich Natrium in der Sonnenatmosphäre befindet,« und dann weiter: »die Anwendung dieser Principien von Bunsen und Kirchhoff (die unabhängig Stokes' Theorie gefunden haben) hat mit gleicher Sicherheit die Anwesenheit von andern Metallen in der Sonne nachgewiesen.«

Heidelberg, Nov. 1862.

VI. *Ueber die Theorie des Lichts; von L. Lorenz.*

Wenn wir alle Voraussetzungen unserer jetzigen Theorie des Lichts zusammenhalten, namentlich alle diejenigen, die zur Erklärung der doppelten Brechung, der Farbenzerstreuung und der circularen Polarisation für nothwendig angesehen worden sind, so können wir uns eines dergestalt zusammengesetzten Apparates gegenüber, dessen Haltbarkeit mit der wachsenden Anzahl der Voraussetzungen stark abnehmen mufs, kaum gegen jeden Zweifel verwahren, selbst wenn wir von der Wahrscheinlichkeit jeder einzelnen Voraussetzung überzeugt sind.

Ich habe es daher versucht, unter den möglichst wenigen Voraussetzungen, sowohl in Bezug auf die Natur des Lichtes, als auf die des Lichtmediums und der Körper, die Theorie des Lichtes zu entwickeln, und es wird sich als Resultat der gegenwärtigen Untersuchung ergeben, dafs ein wesentlicher Theil der gewöhnlichen physischen Hypothe-

sen zur Erklärung der Phänomene des Lichtes *unnöthig* ist, indem sich die Theorie auf einem andern Wege, als dem in diesen theoretischen Untersuchungen bisher befolgten, und namentlich durch eine weitere Entwickelung der *formellen* Seite der Theorie, durchführen läfst.

I.

Die Differenzialgleichungen der Bewegung des Lichts in heterogenen, nicht absorbirenden Mitteln.

Kennt man die Gesetze der Bewegung des Lichts in homogenen, isotropen Mitteln und die Gesetze, nach welchen der Uebergang in andere Mittel derselben Art stattfindet, so leuchtet auch die Möglichkeit ein, die Berechnung dahin zu erweitern, dafs sich die Gesetze der Bewegung in heterogenen Mitteln ergeben, weil diese Bewegung als resultirende Wirkung der durchgehenden und ins Unendliche zurückgeworfenen Lichtstrahlen hervorgehen mufs. In der That habe ich auch diese Rechnung für den einfacheren Fall durchgeführt, dafs das Mittel aus parallelen, sehr dünnen Schichten besteht, und es hat sich gezeigt, dafs ein solches Mittel, aufser das Licht zu zerstreuen, es auch doppelt bricht wie ein optisch einaxiger Krystall, mit der optischen Axe senkrecht gegen die Schichten gerichtet. Allein, ob man schon die Möglichkeit einsehen kann, das Problem ohne fernere physischen Voraussetzungen in einer gröfseren Allgemeinheit zu lösen, so haftet doch an der Methode selbst eine Unvollkommenheit, die mich schon unüberwindlichen Schwierigkeiten entgegenführte, sobald ich es versuchte das Mittel aus zwei einander kreuzenden Systemen paralleler Schichten zusammenzusetzen. Man wird dann genöthigt an die vollkommneren Methoden der Mathematik seine Zuflucht zu nehmen, und die *Gesetze* der Bewegung in heterogenen Mitteln durch partielle Differentialgleichungen auszudrücken, um nachher den Gang der Lichtstrahlen durch Integration derselben zu ermitteln.

Es wird aber dann auch erforderlich, die Voraussetzun-

gen näher zu präcisiren und namentlich den Begriff der Schwingungsebenen statt des der Polarisationsebene einzuführen. Die Bewegung mufs in Bezug auf Gröfse und Richtung durch den Schwingungsausschlag und die Schwingungsrichtung bestimmt werden; indem wir aber diese Ausdrücke von der gewöhnlichen Vorstellung über die Schwingungen elastischer Körper entnehmen, wollen wir doch hiermit keine solche bestimmte Voraussetzung machen, da namentlich die Schwingungen *auch als rotirende* aufgefafst werden können; die »Schwingungsrichtung« würde dann die Richtung der *Rotationsaxe* seyn und der »Schwingungsausschlag« die angulare Entfernung der rotirenden Theilchen von ihrer Gleichgewichtslage.

Ich mufs sogleich auf diese doppelte Auffassung Gewicht legen, weil die folgende Rechnung keine weitere Bestimmung dieser ersten physischen Voraussetzungen nothwendig macht, und da ich in dieser Abhandlung nicht wieder Gelegenheit finden werde auf diese physische Seite der Theorie des Lichtes zurückzukommen, so darf es mir erlaubt seyn sogleich aufmerksam darauf zu machen, dafs die letztere Auffassung der Schwingungen so weit davon ist eine blofse mathematische Imagination zu seyn, dafs vielmehr die Resultate der gegenwärtigen Untersuchung gerade auf diesen als den vielleicht richtigeren Grund, von welchem die physische Theorie ausgehen konnte, hinweisen.

Unsere Voraussetzungen, mit Beibehalt der erwähnten Unbestimmtheit, sind nun folgende:

1) Der »Schwingungsausschlag« und die »Schwingungsrichtung« geben uns drei Componenten ξ, η, ζ in der Richtung der drei rechtwinkligen Coordinatenaxen zur Bestimmung der Bewegung in dem betrachteten Punkte. Es wird nun angenommen, dafs das Gesetz dieser Schwingungen für isotrope, homogene Mittel durch die folgenden partiellen Differentialgleichungen ausgedrückt ist:

$$(1) \quad \Delta^2 \xi = \frac{1}{\omega^2} \frac{d^2 \xi}{dt^2}, \quad \Delta^2 \eta = \frac{1}{\omega^2} \frac{d^2 \xi}{dt^2}, \quad \Delta^2 \zeta = \frac{1}{\omega^2} \frac{d^2 \zeta}{dt^2}$$

wo $\frac{d^2}{dx^2}+\frac{d^2}{dy^2}+\frac{d^2}{dz^2}$ durch Δ^2 bezeichnet ist, ω eine constante Gröfse und t die Zeit bedeutet.

In einem solchen Mittel wird also, wenn es unbegränzt ist, der Schwingungsausschlag ausgedrückt werden können durch Glieder von der Form:

$$a\cos(kt-lx-my-nz+d)$$

oder

$$(a+b\sqrt{-1})\,e^{(kt-lx-my-nz)\sqrt{-1}}$$

Das Licht besteht also aus periodischen Schwingungen, die sich mit der constanten Geschwindigkeit $\omega=\frac{k}{\sqrt{l^2+m^2+n^2}}$ in der Richtung der Normale der Ebene $lx+my+nz=0$ fortpflanzen. Diese Normale wird die Richtung des Lichtstrahls.

2) In den homogenen, isotropen Mitteln ist die Schwingungsrichtung senkrecht zum Lichtstrahle, oder allgemeiner (nämlich auch in dem Falle, dafs das Mittel begränzt ist), die drei Componenten sind durch die Differentialgleichung

$$\frac{d\xi}{dx}+\frac{d\eta}{dy}+\frac{d\zeta}{dz}=0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

verbunden.

3) Die durch die Schwingungsrichtung und dem Lichtstrahle gelegte Ebene ist *senkrecht* zur *Polarisationsebene* des Strahls. Diese Voraussetzung kann kaum auf die Resultate rücksichtlich der Fortpflanzung des Lichtes in heterogenen Mitteln, insofern sie innerhalb der Gränze unserer Beobachtung liegen, Einflufs haben, weil es, wie schon erwähnt, möglich ist, sich diese ohne Voraussetzung über die Lage der Schwingungsrichtung gegen die Polarisationsebene hergeleitet zu denken. Allein, in jedem Falle, sehe ich es auch durch meine Versuche (Pogg. Ann. Bd. 111 S. 315) über die Beugung des Lichtes für bewiesen an, denn die dort gemachten Voraussetzungen lassen sich, wie ich in dem Folgenden zeigen werde, allein aus den Gleichungen (1) und (2) ableiten.

Diese drei Voraussetzungen, in Verbindung mit den

Fresnel'schen Formeln für die Brechung und Reflexion des Lichts an der Gränzfläche zweier isotropen, durchsichtigen Mittel, werden nun die Grundlage der gegenwärtigen Theorie ausmachen. Es kann nämlich keinem Zweifel mehr obliegen, dafs diese Formeln mit dem Versuche völlig übereinstimmen, und dafs die kleinen Abweichungen, die Jamin nachgewiesen hat, ihre natürliche Erklärung darin finden, dafs ein allmähliger Uebergang von einem Körper in den andern stattfindet (s. Pogg. Ann. Bd. 111, S. 460 u. Bd. 114, S. 244). Diese kleinen Abweichungen dienen nur zur weiteren Bestätigung der genauen Gültigkeit der Formeln für den Fall, dafs sich das Brechungsverhältnifs der beiden Körper plötzlich oder *unendlich wenig* verändert, welchen letzteren Fall wir hier allein zu Grunde der Berechnung legen werden. Auf der anderen Seite ist aber hier festzuhalten, dafs diese Formeln, wenn sie als theoretische Grundlage dienen sollen, allein als aus den Versuchen abgeleitet betrachtet werden dürfen, weshalb auch jeden anderen, die zu derselben Uebereinstimmung führen, dieselbe Gültigkeit beizulegen ist.

Versuchen wir es also den Formeln die allgemeinste, am meisten erweiterte Form zu geben, so leuchtet erstens ein, dafs man dem Ausdruck der Formeln für den Ausschlag des gebrochenen Strahles eine beliebige Potenz des Brechungsverhältnisses als Factor hinzufügen kann, denn in dem brechenden Körper sind weder die Intensität noch die Polarisationsrichtung durch Versuche bestimmt worden, und aufserhalb desselben wird dieser Factor wieder verschwinden. Selbst wenn wir in dem brechenden Körper die Intensität bestimmen könnten, würde der erwähnte Factor doch unbestimmt bleiben, denn es kann zwar als durch Versuche abgemacht betrachtet werden, dafs die Intensität in einem und demselben Körper durch das Quadrat des Schwingungsausschlages zu messen ist: welche Potenz des Brechungsverhältnisses aber auch hier als Factor eingehe, ist unbekannt. Indessen werden wir doch sogleich feststellen, dafs dieser Factor für die Schwingungen in der

Einfallsebene und für diejenigen, die darauf senkrecht stehen, derselbe ist; eine Annahme, die zur Erhaltung der Homogenität in den folgenden Resultaten nothwendig ist. Unter dieser Voraussetzung hat der Factor keinen Einflufs auf die Drehung der Polarisationsebene in dem brechenden Körper, weshalb auch etwaige Versuche über diese Drehung nicht zur Bestimmung dieses Factors führen würden.

Ferner ist das Vorzeichen des Ausschlages des reflectirten Strahles zum Theil unbestimmt. Wird der Einfallswinkel durch α, und der Brechungswinkel durch β bezeichnet, so wird nach den in dieser Weise erweiterten Formeln Fresnel's das Verhältnifs des Ausschlages des einfallenden, gebrochenen und reflectirten Lichtes für die Schwingungen in der Einfallsebene:

$$1 : \frac{2\cos\alpha\sin\beta}{\sin(\alpha+\beta)\cos(\alpha-\beta)}\left(\frac{\sin\alpha}{\sin\beta}\right)^p : \pm\frac{\operatorname{tg}(\alpha-\beta)}{\operatorname{tg}(\alpha+\beta)},$$

und für die Schwingungen senkrecht gegen die Einfallsebene:

$$1 : \frac{2\cos\alpha\sin\beta}{\sin(\alpha+\beta)}\left(\frac{\sin\alpha}{\sin\beta}\right)^p : \mp\frac{\sin(\alpha-\beta)}{\sin(\alpha+\beta)}.$$

Es ist hier p der erwähnte unbestimmte Exponent, der bei Fresnel gleich Null ist; die zweite Unbestimmtheit ist durch die doppelten Vorzeichen angegeben, es mufs aber bemerkt werden, dafs diese in den beiden Fällen *entgegengesetzt* sind. Wir können nämlich die *positive* Richtung der Schwingungen, die in der Einfallsebene liegen, willkürlich dadurch bestimmen, dafs sie, wenn die Einfallsebene horizontal gedacht wird, zur *linken* Seite des Beobachters gewählt wird, wenn derselbe sich gegen den Lichtstrahl, es sey nun den einfallenden oder den reflectirten, gewendet hat. Nun ist es Thatsache, dafs, wenn das Licht zum Beispiel unter einem Einfallswinkel, der nahezu 90° ist, reflectirt wird, das Azimuth der Schwingungsebene seine auf die angegebene Weise berechneten Vorzeichen nicht verändert, woraus denn folgt, dafs $\frac{\operatorname{tg}(\alpha-\beta)}{\operatorname{tg}(\alpha+\beta)}$ und $\frac{\sin(\alpha-\beta)}{\sin(\alpha+\beta)}$ in diesem Falle ($\alpha+\beta > 90°$) gleichzeitig positiv oder ne-

gativ sind, was aber nur dadurch erreicht wird, dafs diesen beiden Ausdrücken entgegengesetzte Vorzeichen gegeben werden.

Die angegebenen Formeln gebrauchen wir indessen nur für den Fall, dafs der Einfallswinkel unendlich wenig von dem Brechungswinkel abweiche. Wird $\beta = \alpha + d\alpha$ gesetzt, so werden die Verhältnisse für die Schwingungen in der Einfallsebene

$$1 : 1 + \left(\frac{1}{\sin 2\alpha} - \frac{p}{\operatorname{tg} \alpha}\right) d\alpha : \pm \frac{d\alpha}{\operatorname{tg} 2\alpha} \quad . \quad . \quad (3)$$

und für diejenigen, die senkrecht gegen die Einfallsebene sind,

$$1 : 1 + \left(\frac{1}{\sin 2\alpha} - \frac{p}{\operatorname{tg} \alpha}\right) d\alpha : \mp \frac{d\alpha}{\sin 2\alpha} \quad . \quad . \quad (4)$$

Wir werden uns nun zuerst den heterogenen Körper in einer bestimmten Richtung geschichtet denken, in der Weise, dafs jede Schicht, senkrecht zur Axe der x, als homogen mit einer verschwindend kleinen Dicke und von der nächstfolgenden unendlich wenig verschieden gedacht wird. Innerhalb der Gränzen einer solchen Schicht schreitet dann der Strahl wie in einem homogenen Körper fort, auf der Gränze wird er zum Theil zurückgeworfen, und die Schwingungen stehen sowohl in dem einfallenden als in dem reflectirten Strahle senkrecht zur Richtung des Strahles. Wir betrachten hier die elementaren Lichtstrahlen oder die *virtuelle* Bewegung des Lichts; an der aus dieser resultirenden, *actuellen* Bewegung kann sich vielleicht eine andere Schwingungsrichtung zeigen, indem zum Beispiel alle von den Schichten reflectirten Strahlen einander aufheben können, während sie dennoch auf die Schwingungsrichtung des durchgehenden Strahles Einflufs zu haben vermögen.

Lassen wir die Coordinatenebene xz mit der Einfallsebene zusammenfallen, so wird beim Eintreten des Lichtstrahles in den Körper, an der Gränze $x = 0$, der Ausschlag durch Glieder von der Form

$$A e^{(kt-nz)\sqrt{-1}} = P \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (5)$$

ausgedrückt werden können.

Weiter durch den Körper fortschreitend, wird dieser Strahl stetig zum Theil reflectirt werden, während im durchgelassenen Theile sowohl A, als auch der Exponent sich ändert. Der Ausschlag erhält demnach in einer Schicht, wo der Einfallswinkel α ist — wir werden sie die Schicht (α) nennen — die Form

$$\varrho P e^{-\delta\sqrt{-1}}, \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (6)$$

indem ϱ und δ (»die Phasenverzögerung«) Functionen von x sind.

In der consecutiven Schicht gehen α in $\alpha + d\alpha$ und ϱ in $\varrho + d\varrho$ über, wo, nach (3) und (4), wie die Schwingungsrichtung auch seyn mag,

$$d\varrho = \varrho \left(\frac{1}{\sin 2\alpha} - \frac{p}{\operatorname{tg} \alpha}\right) d\alpha$$

ist. Aus dieser Gleichung ergiebt sich durch Integration

$$\varrho = \sqrt{\frac{\operatorname{tg}\alpha}{\operatorname{tg} a}} \left(\frac{\sin a}{\sin \alpha}\right)^p \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (7)$$

indem a den Einfallswinkel für $\varrho = 1$ oder beim Eintreten des Strahls in den Körper bezeichnet.

Für den an der consecutiven Schicht $(\alpha + d\alpha)$ reflectirten Strahl geht ϱ, wenn die Schwingungen in der Einfallsebene liegen, in $\mp \varrho \frac{d\alpha}{\operatorname{tg} 2\alpha}$, und wenn sie senkrecht darauf stehen, in $\pm \varrho \frac{d\alpha}{\sin 2\alpha}$ über. Diese *beiden* Werthe seyen durch ϱdu bezeichnet, indem im ersten Falle

$$u = \mp \tfrac{1}{2} \log \sin 2\alpha \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (8)$$

und im zweiten

$$u = \pm \tfrac{1}{2} \log \operatorname{tg} \alpha \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (9)$$

gesetzt wird.

Für die verschiedenen Schichten (α_1), (α_2) usw. werden wir dieselben Bezeichnungen ϱ, δ und u mit den respectiven Indices 1, 2... benutzen, während wir dieselben Functionen für die Schicht (a) und die Schicht (b), die als

die letzte in dem Körper gedacht wird, durch ϱ_a, δ_a, u_a und ϱ_b, δ_b, u_b bezeichnen.

Der Ausschlag des an der Schicht (α_2) reflectirten Strahles ist also:

$$\varrho_2 P e^{-\delta_2 \sqrt{-1}} du_2.$$

Beim Uebergange dieses Strahles, dessen Phasenverzögerung hier δ_2 ist, in eine folgende Schicht (α_1) wird die Phase aufserdem um $\delta_2 - \delta_1$ verzögert; der Ausschlag wird also hier

$$\varrho_1 P e^{(-2\delta_2 + \delta_1)\sqrt{-1}} du_2.$$

An der Gränze der nächstfolgenden Schicht $(\alpha_1 - d\alpha_1)$ wird der Strahl wieder zum Theil reflectirt und dieser reflectirte Theil des Ausschlages ist

$$-\varrho_1 P e^{(-2\delta_2 + \delta_1)\sqrt{-1}} du_2\, du_1.$$

Endlich gelangt dieser Strahl in die Schicht (α), nachdem die Phase nochmals um $\delta - \delta_1$ verzögert ist, mit dem Ausschlage

$$-\varrho P e^{(-2\delta_2 + 2\delta_1 - \delta)\sqrt{-1}} du_2\, du_1.$$

Die *Summe* der Ausschläge der bei *allen* Schichten *zweimal* reflectirten Strahlen ergiebt sich nun als das doppelte Integral dieses Ausdruckes, indem u_2 von u_1 bis u_b und nachher u_1 von u_a bis u variirt. Diese Summe ist also

$$-\varrho P e^{-\delta\sqrt{-1}} \int_{u_a}^{u} du_1 \int_{u_1}^{u_b} du_2\, e^{2(\delta_1 - \delta_2)\sqrt{-1}} \qquad (10),$$

während nach (6) $\varrho P e^{-\delta\sqrt{-1}}$ der Ausschlag des nicht reflectirten Strahles war.

Es sey nun

$$\varrho P e^{-\delta\sqrt{-1}}\, U \quad \ldots\ldots \quad (11)$$

der Ausschlag des zusammengesetzten, *gebrochenen* 0, 2, 4 ... Mal reflectirten Strahles, so wird man U durch die Gleichung

$$U = 1 - \int_{u_a}^{u} du_1 \int_{u_1}^{u_b} du_2\, e^{2(\delta_1 - \delta_2)\sqrt{-1}}\, U_2 \qquad (12)$$

ausdrücken können, indem U_2 wieder dieselbe Function von u_2 ist, wie U von u. Setzt man diesen Werth von U_2 ein, so erhält man U durch eine unendliche Reihe ausgedrückt. Die Richtigkeit des Ausdruckes (11) leuchtet nun sowohl durch diese Reihenentwickelung ein, indem die respectiven Glieder gerade die Ausschläge der 0, 2, 4 ... Mal reflectirten Strahlen angeben, als auch dadurch, dafs wir uns diesen zusammengesetzten Strahl wieder zweimal bei allen Schichten reflectirt denken können, ohne dafs der gewonnene Ausdruck für den Ausschlag irgend eine Veränderung erleiden würde.

Ferner wird der Ausschlag des zusammengesetzten, 1, 3, 5 ... Mal *reflectirten* Strahles durch

$$-\varrho P e^{-\delta\sqrt{-1}} \frac{dU}{du} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

ausgedrückt seyn. Dieser Ausdruck ist nämlich nach (12) gleich

$$\varrho P \int_{u}^{u_b} du_2\, e^{(\delta - 2\delta_2)\sqrt{-1}}\, U_2,$$

welches Integral gerade die Summe der Ausschläge der einmal zur Schicht (α) reflectirten zusammengesetzten gebrochenen Strahles ist.

Die beiden zusammengesetzten, reflectirten und gebrochenen, Strahlen machen nun die actuelle Bewegung des Lichtes im Körper aus. Sind die Schwingungen senkrecht gegen die Einfallsebene, so ist die Schwingungsrichtung dieselbe in den beiden Strahlen, und der actuelle Ausschlag wird dann die Summe der beiden Ausdrücke (11) und (13). Liegen dagegen die Schwingungen in der Einfallsebene, so machen sie in den beiden Strahlen verschiedene Winkel mit den Axen. Sie sind, wie erwähnt, senkrecht gegen den Strahl, und wird die *positive* Richtung

zur *Linken* des gegen den Strahl gerichteten Beobachters gerechnet, so machen in der Schicht (α) die Schwingungen des einfallenden Strahles den Winkel $90^\circ - \alpha$ mit der Axe des x, und $180^\circ - \alpha$ mit der Axe des z, während die des reflectirten Strahles den Winkel $90^\circ - \alpha$ mit der Axe des x, und α mit der Axe der z machen. Sind also die Componenten des actuellen Ausschlages in der Richtung dieser beiden Axen durch ξ und ζ bezeichnet, so hat man

$$\xi = \sin\alpha\, \varrho P e^{-\delta\sqrt{-1}}\left(U - \frac{dU}{du}\right) \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

$$\zeta = -\cos\alpha\, \varrho P e^{-\delta\sqrt{-1}}\left(U + \frac{dU}{du}\right) \quad . \quad . \quad (15).$$

Die Function U ist durch (12) bestimmt oder durch die aus diesen Werth abgeleitete Differentialgleichung

$$\frac{d^2U}{du^2} - 2\sqrt{-1}\,\frac{d\delta}{du}\,\frac{dU}{du} = U \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16).$$

Setzen wir nun

$$e^{-\delta\sqrt{-1}}\left(U - \frac{dU}{du}\right) = s,\ e^{-\delta\sqrt{-1}}\left(U + \frac{dU}{du}\right) = s' \quad (17),$$

so ergiebt sich, indem $d\delta$ einfacher statt $\frac{d\delta}{du}du$ geschrieben wird,

$$\frac{d e^u s}{d\delta} = -\sqrt{-1}\, e^u s',\quad \frac{d e^{-u} s'}{d\delta} = -\sqrt{-1}\, e^{-u} s,$$

woraus

$$\frac{d}{d\delta}\left(e^{-2u}\,\frac{d e^u s}{d\delta}\right) + e^{-u} s = 0,\quad \frac{d}{d\delta}\left(e^{2u}\,\frac{d e^{-u} s'}{d\delta}\right) + e^u s' = 0. \quad (18).$$

Ferner werden wir in (14) und (15) statt $\sin\alpha$ und $\cos\alpha$ andere Ausdrücke substituiren. Man erinnere sich nämlich, dafs (5) und (6) zufolge in der Schicht (α) der Ausschlag des einfachen durchgehenden Strahls durch Glieder von der Form

$$A\varrho e^{(kt - \delta - nz)\sqrt{-1}}$$

bestimmt war. In dem Zeitelemente dt ist die Bewegung um den kleinen Weg $\cos\alpha\, dx$ oder $\sin\alpha\, dz$ fortgeschritten, mit einer Geschwindigkeit ω also durch,

$$\omega\, dt = \cos\alpha\, dx \quad \text{oder} \quad \omega\, dt = \sin\alpha\, dz$$

bestimmt. Während aber die Zeit und die Coordinaten des Raumes gleichzeitig variiren, bleibt die Phase $(kt-\delta-nz)$ unverändert. Also ist

$$0 = k\,dt - \frac{d\delta}{dx}dx \quad \text{und} \quad 0 = k\,dt - n\,dz,$$

welche Gleichungen in Verbindung mit den vorhergehenden

$$k\cos\alpha = \omega\frac{d\delta}{dx} \quad \text{und} \quad k\sin\alpha = \omega n \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

geben.

Werden nun in die Ausdrücke für die Componenten ξ und ζ die in (5) und (7) angegebenen Werthe von P und ϱ eingesetzt, und wird ferner

$$\omega^r \xi = \bar{\xi}, \quad \omega^r \zeta = \bar{\zeta} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

gesetzt, so ergiebt sich

$$\bar{\xi} = A_1 \frac{\omega n s}{\sqrt{\frac{d\delta}{dx}}} e^{(kt-nz)\sqrt{-1}} \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

$$\bar{\zeta} = -A_1 \omega \sqrt{\frac{d\delta}{dx}}\, s' e^{(kt-nz)\sqrt{-1}} \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

indem A_1 einen constanten Factor bedeutet.

Ferner ist nach (8)

$$u = \mp \tfrac{1}{2}\log\sin 2\alpha = \text{Const.} \mp \tfrac{1}{2}\log\left(\omega^2\frac{d\delta}{\delta x}\right),$$

in welchem letzteren Ausdrucke wir die Constante weglassen können. In dem einen der beiden Fälle, die durch das doppelte Vorzeichen angegeben sind, hat man also

$$u = -\tfrac{1}{2}\log\left(\omega^2\frac{d\delta}{dx}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23).$$

Aus den Gleichungen (21) und (22) ergiebt sich nun, wenn dieser Werth von u in die Ausdrücke für s und s' eingesetzt, und x als unabhängig variabel betrachtet wird:

$$\frac{d}{dx}\left[\omega^2 \frac{d\frac{1}{\omega^2}\bar{\xi}}{dx}\right] + \left(\frac{d\delta}{dx}\right)^2 \bar{\xi} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

$$\frac{d}{dx}\left[\frac{1}{\omega^2\left(\frac{d\delta}{dx}\right)^2}\frac{d\bar{\zeta}}{dx}\right] + \frac{1}{\omega^2}\bar{\zeta} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (25).$$

Setzten wir in der letzteren Gleichung

$$\frac{1}{\omega^2 \left(\frac{d\delta}{dx}\right)^2} \frac{d\bar{\xi}}{dx} = \varphi,$$

so geht die Gleichung in die folgenden über

$$\frac{d\varphi}{dx} + \frac{1}{\omega^2}\bar{\zeta} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

$$\frac{d\omega^2 \frac{d\varphi}{dx}}{dx} + w^2 \left(\frac{d\delta}{dx}\right)^2 \varphi = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (27).$$

Den Gleichungen (19) zufolge ist $\left(\frac{d\delta}{dx}\right)^2 = \frac{k^2}{\omega^2} - n^2$; wird nun bemerkt, daſs t und z in den Gröſsen $\bar{\xi}$, $\bar{\zeta}$, φ nur durch den Factor $e^{(kt-nz)\sqrt{-1}}$ eingehen, so sieht man ein, daſs man statt der respectiven Factoren k^2, n, n^2 vor diesen Gröſsen $-\frac{d^2}{dt^2}$, $\sqrt{-1}\,\frac{d}{dz}$, $-\frac{d^2}{dz^2}$ setzen kann.

Es ergiebt sich also aus (27)

$$\frac{d\omega^2 \frac{d\varphi}{dx}}{dx} + \omega^2 \frac{d^2\varphi}{dz^2} = \frac{d^2\varphi}{dt^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (28).$$

Aus derselben Gleichung (27) kann auch die Gleichung (24) abgeleitet werden, wenn

$$\omega^2 \varphi = a\,\bar{\xi}$$

gesetzt wird. Die Constante a kann aber nicht jeden beliebigen Werth annehmen; denn wird dieser Werth von φ in (26) eingesetzt, so erhält man

$$a\,\frac{d\frac{1}{\omega^2}\bar{\xi}}{dx} + \frac{1}{\omega^2}\bar{\xi} = 0,$$

eine Gleichung, die auch gelten muſs, wenn ω von x unabhängig ist. In diesem Falle ist aber nach unserer zweiten Voraussetzung (2) $\frac{d\xi}{dx} + \frac{d\zeta}{dz} = 0$ oder hier $\frac{d\bar{\xi}}{dx} - n\sqrt{-1}\,\bar{\zeta} = 0$, woraus erfolgt $a = \frac{\sqrt{-1}}{n}$. Die Gleichung wird also

$$\frac{d\frac{1}{\omega^2}\bar{\xi}}{dx}+\frac{d\frac{1}{\omega^2}\bar{\xi}}{dz}=0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (29).$$

Differentiirt man nun die Gleichung (28) in Bezug auf z und in Bezug auf x, und wird $\frac{d\varphi}{dz}=\frac{1}{\omega^2}\bar{\xi}$ und $\frac{d\varphi}{dx}=-\frac{1}{\omega^2}\bar{\zeta}$ gesetzt, so ergiebt sich

$$\frac{d^2\bar{\xi}}{dz^2}-\frac{d^2\bar{\zeta}}{dx\,dz}=\frac{1}{\omega^2}\frac{d^2\bar{\xi}}{dt^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (30)$$

$$\frac{d^2\bar{\zeta}}{dx^2}-\frac{d^2\bar{\xi}}{dx\,dz}=\frac{1}{\omega^2}\frac{d^2\bar{\zeta}}{dt^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (31).$$

Auf dieselbe Weise kann die Berechnung geführt werden, wenn in dem Ausdrucke für u das untere Vorzeichen genommen wird, oder

$$u=\tfrac{1}{2}\log\left(\omega^2\frac{d\delta}{dx}\right);$$

die Resultate werden nun aber nicht mehr so einfach. Es wird nämlich $\frac{d\delta}{dx}=\sqrt{\frac{k^2}{\omega^2}-n^2}$ als Factor in die Gröfsen $\bar{\xi}$ und $\bar{\zeta}$ eingehen, und es wird daher nicht möglich dieselben durch lineare Differentialgleichungen zweiter Ordnung zu bestimmen. Soll also dieses möglich seyn, so sind wir genöthigt in den Fresnel'schen Formeln, so wie sie oben angegeben sind, das *obere* Vorzeichen zu lesen, und wir werden die Consequenzen der entgegengesetzten Annahme nicht weiter verfolgen.

Wenn die Schwingungen des Lichts senkrecht gegen die Einfallsebene sind, so hat man nach (9), falls allein das obere Vorzeichen genommen wird,

$$u=\tfrac{1}{2}\log\operatorname{tg}\alpha=\text{Const.}-\tfrac{1}{2}\log\frac{d\delta}{dx}.$$

Der actuelle Ausschlag η ist die Summe der beiden Ausdrücke (11) und (13), oder

$$\eta=\varrho P e^{-\delta\sqrt{-1}}\left(U-\frac{dU}{du}\right)=\varrho P s.$$

Wird

$$\omega^r\eta=\bar{\eta} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (32)$$

gesetzt, so erhält man

$$\bar{\eta} = A_1 \frac{ks}{\sqrt{\frac{d\delta}{dx}}} e^{(kt - nz)\sqrt{-1}} \quad . \quad . \quad . \quad (33)$$

wo A_1, wie früher, ein constanter Factor ist. Die erste Gleichung (18) giebt nun

$$\frac{d^2\bar{\eta}}{dx^2} + \left(\frac{d\delta}{dx}\right)^2 \bar{\eta} = 0,$$

oder

$$\frac{d^2\bar{\eta}}{dx^2} + \frac{d^2\bar{\eta}}{dz^2} = \frac{1}{\omega^2} \frac{d^2\bar{\eta}}{dt^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (34).$$

Aus den so gewonnenen Gleichungen für $\bar{\xi}$, $\bar{\eta}$, $\bar{\zeta}$ lassen sich die allgemeinen Gleichungen, wenn nämlich die Componenten auch von y abhängig sind, ableiten. Sie müssen nothwendigerweise die folgende Gestalt annehmen:

$$\left.\begin{array}{l} \Delta^2 \bar{\xi} - \frac{d\bar{\theta}}{dx} = \frac{1}{\omega^2} \frac{d^2\bar{\xi}}{dt^2} \\ \Delta^2 \bar{\eta} - \frac{d\bar{\theta}}{dy} = \frac{1}{\omega^2} \frac{d^2\bar{\eta}}{dt^2} \\ \Delta^2 \bar{\zeta} - \frac{d\bar{\theta}}{dz} = \frac{1}{\omega^2} \frac{d^2\bar{\zeta}}{dt^2} \end{array}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (A)$$

indem

$$\Delta^2 = \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2}$$

und

$$\bar{\theta} = \frac{d\bar{\xi}}{dx} + \frac{d\bar{\eta}}{dy} + \frac{\delta\bar{\zeta}}{dz} \text{ ist.}$$

Diese Gleichungen führen wieder zu den Gleichungen (30), (31) und (34) zurück, wenn die Componenten von y unabhängig sind.

Aus der symmetrischen Form der Gleichungen (A), die durch Coordinatenaxen nicht verändert wird, können wir ferner schliefsen, dafs *sie auch gültig bleiben, wenn* ω, das bisher allein als Function von x betrachtet ist, *eine beliebige Function von* x, y *und* z ist. Sie drücken also die allgemeinen Gesetze aus für die Bewegung des Lichts in jedem beliebigen, nicht absorbirenden, heterogenen Mittel.

Die *Principien*, die zur Berechnung der Beugung, der Reflexion und Brechung des Lichtes dienen müssen, oder die Bedingungen, die beim Uebergange des Lichtes von einem Körper in andere stattfinden müssen, werden nun leicht aus diesen allgemeinen Gleichungen abgeleitet. Es sey die Coordinatenebene yz die Gränzebene, für welche die Bedingungen aufgesucht werden sollen. Die Gleichungen werden dann mit dx und $dx\,dx$ multiplicirt und einfach und doppelt integrirt von $x=0$ bis $x=\varepsilon$, indem ε eine verschwindend kleine Gröfse ist. Nun werden aber alle diejenigen Integrale verschwinden, deren Elemente nicht unendlich werden, und dieses wird nur der Fall seyn, wenn sie Differentialcoëfficienten in Bezug auf x enthalten. Aus der zweiten Gleichung (A) ergiebt sich so

$$\left[\frac{d\bar{\eta}}{dx} - \frac{d\bar{\xi}}{dy}\right]_{x=0}^{x=\varepsilon} = 0 \text{ und } \left[\bar{\eta}\right]_{x=0}^{x=\varepsilon} = 0 \quad . \quad (35).$$

Auf dieselbe Weise giebt die dritte Gleichung (A)

$$\left[\frac{d\bar{\zeta}}{dx} - \frac{d\bar{\xi}}{dz}\right]_{x=0}^{x=\varepsilon} = 0 \text{ und } \left[\bar{\zeta}\right]_{x=0}^{x=\varepsilon} = 0 \quad . \quad (36).$$

Im Allgemeinen würde ebenfalls die erste Gleichung (A) zwei Gränzgleichungen liefern, im Ganzen würde man also sechs solche Gleichungen erhalten; man erhält aber im gegenwärtigen Falle aus der ersten Gleichung nur

$$\left[\frac{d\bar{\eta}}{dx} + \frac{d\bar{\zeta}}{dz}\right]_{x=0}^{x=\varepsilon} = 0,$$

was sich schon aus den vorhergehenden ableiten liefs, und die Identität $0=0$.

Die erhaltenen vier Gränzgleichungen (35) und (36) sind aber auch für die Berechnung gerade hinreichend. Die Elasticitätslehre giebt dagegen sechs Gränzbedingungen, weshalb sie uns auch nöthigt die Bildung longitudinaler Schwingungen bei jeder Brechung anzunehmen.

Es ist früher erwähnt, dafs die Voraussetzungen, die ich in Pogg. Ann. Bd. 111 der Berechnung der Beugung

des Lichtes zum Grunde gelegt habe, sich aus unseren ersten Voraussetzungen (1) und (2) ableiten lassen. Dieses ist nämlich durch die hier angewendete Methode möglich, indem ich die Gleichungen (1) mit dx und $dx\,dx$ multiplicire, und einfach und doppelt von $z=0$ bis $x=\varepsilon$ integrire. Die so gewonnenen sechs Gleichungen drücken aus, dafs die Componenten der Schwingungen und die Differentialcoëfficienten derselben in Bezug auf x auf beiden Seiten der Ebene $x=0$ gleich sind.

2.

Integration der Differentialgleichungen: doppelte Brechung und Farbenzerstreuung.

In den Differentialgleichungen (A), die die Gesetze für die Bewegung des Lichtes in heterogenen Körpern ausdrücken, ohne doch einen bestimmten Begriff über die Natur der Schwingungen vorauszusetzen, kommt nur eine Function, nämlich ω, vor, die von der Heterogenität unmittelbar abhängt und deshalb eine beliebige Function von x, y, z seyn kann. Eine solche Function kann bekanntlich, nach dem Theorem von Fourier, allgemein dargestellt werden durch die Gleichung

$$\frac{1}{\omega^2}=\frac{1}{\Omega^2}[1+\Sigma\,\varepsilon_p\cos\varrho_p] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

indem

$$\varrho_p=\frac{a_p x+b_p y+c_p z+d_p}{d_p}, \quad a_p{}^2+b_p{}^2+c_p{}^2=1.$$

Die hier eingehenden Coëfficienten Ω, ε_p, usw., sind constant und Σ bezeichnet die Summe für alle Indices p.

In dieser Weise ausgedrückt ist die Function ω oder $\frac{1}{\omega^2}$ in ihrer vollen Allgemeinheit gehalten; allein, wenn man eine solche Allgemeinheit, die jedes beliebige Conglomerat durchsichtiger Körper umfafst, festhalten will, so wird offenbar das Integral nur ein verworrenes Gemisch von Lichtbewegungen herstellen können. Ohne die Form der Gleichung (1) zu ändern, werden wir daher eine wesentliche

Einschränkung machen, indem wir die Gröfsen d_p als sehr *klein* betrachten werden. Unter dieser Voraussetzung wird die Formel eine Periodicität und eine solche Regelmäfsigkeit ausdrücken, dafs sich dasselbe in den verschiedenen Punkten des Körpers schnell wiederholt.

Es wird also eine erste Approximation herbeiführen, die Gröfsen α_p als *verschwindend klein* anzunehmen; dieser Fall wird mit einer vollkommenen Homogenität keineswegs identisch werden, sondern führt uns, wie wir ersehen werden, gerade zu der doppelten Brechung.

Die Componenten $\bar{\xi}$, $\bar{\eta}$, $\bar{\zeta}$ lassen sich durch eine Reihe von der folgenden Form ausdrücken:

$$\begin{aligned}\bar{\xi} &= \bar{\xi}_0\, C + \Sigma \bar{\xi}(\pm\varrho_p)\, C(\pm\varrho_p) \\ &\quad + \Sigma\Sigma \bar{\xi}(\pm\varrho_p \pm \varrho_q)\, C(\pm\varrho_p \pm \varrho_q) + \ldots \qquad (2)\end{aligned}$$

Es bezeichnen hier $\bar{\xi}_0$, $\bar{\xi}(\pm\varrho_p)$ usw. constante Coëfficienten der variablen Gröfsen C, $C(\pm\varrho_p)$ usw., indem zur Abkürzung gesetzt ist

$$\cos(kt - lx - my - nz) = C$$
$$\cos(kt - lx - my - nz + \varrho_p) = C(+\varrho_p)$$

usw. Das doppelte Vorzeichen bezeichnet die Summe der beiden Ausdrücke, Σ und $\Sigma\Sigma$ sind endlich die Summe und die Doppelsumme für alle Indices p und q, die beide dieselben Werthe durchlaufen, wie Index p in der Gleichung (1).

In der Doppelsumme, so wie in den folgenden Gliedern müssen die Glieder ausgeschlossen gedacht werden, die schon in den vorhergehenden Gliedern enthalten sind, so wird z. B. das Glied $\bar{\xi}(\varrho_p - \varrho_q)\, C(\varrho_p - \varrho_q)$ für $q = p$ ausgeschlossen.

Es versteht sich, dafs *zwei* Gröfsen ϱ_p und ϱ_q, wenn p und q verschieden sind, in der Weise verschieden angenommen werden können, dafs ihre Summe oder Differenz nicht constant werden können. Dagegen läfst sich denken, dafs 3, 4 ... der Gröfsen ϱ_p durch Addition oder Subtraction constante Werthe geben können. Diesen Fall werden

wir indessen erst im folgenden Abschnitte in Betracht nehmen.

Analog der Gleichung (2) erhält man zwei Entwickelungen für $\bar{\eta}$ und $\bar{\zeta}$ durch Vertauschung des Buchstaben ξ mit η oder ζ.

Aus den Gleichungen (1) und (2) findet sich nun durch Multiplication

$$\frac{\Omega^2}{\omega^2}\bar{\xi} = [\bar{\xi}_0 + \Sigma \frac{\varepsilon_p}{2} \bar{\xi}(\pm \varrho_p)] C$$
$$+ \Sigma \left[\bar{\xi}(\pm \varrho_p) + \frac{\varepsilon_p}{2}\bar{\xi}_0 + \Sigma \frac{\varepsilon_q}{2}\bar{\xi}(\pm \varrho_p \pm \varrho_q)\right] C(\pm \varrho_p) + \dots \quad (3)$$

Dieser Werth, nebst den entsprechenden Werthen für $\frac{\Omega^2}{\omega^2}\bar{\eta}$, $\frac{\Omega^2}{\omega^2}\bar{\zeta}$, werden rechter Hand der Differentialgleichungen (A) eingesetzt; durch Vergleichung der Coëfficienten von C findet sich dann aus der ersten Gleichung (A)

$$\bar{\xi}_0 + \Sigma \frac{\varepsilon_p}{2}\bar{\xi}(\pm \varrho_p) = \frac{\Omega^2}{k^2}\left[(l^2 + m^2 + n^2)\bar{\xi}_0 - l(l\bar{\xi}_0 + m\bar{\eta}_0 + n\bar{\zeta}_0)\right] \quad . \quad . \quad (4)$$

Aus den beiden anderen Gleichungen (A) findet man entsprechende Gleichungen, die auch aus (4) abgeleitet werden können durch Vertauschung von ξ und η, l und m, oder von ξ und ζ, l und n. Die Ausdrücke rechter Hand dieser drei Gleichungen werden wir durch $\bar{\omega}(\bar{\xi}_0)$, $\bar{\omega}(\bar{\eta}_0)$, $\bar{\omega}(\bar{\zeta}_0)$ bezeichnen.

Durch Vergleichung der Coëfficienten von $C(\pm \varrho_p)$, $C(\pm \varrho_p \pm \varrho_q)$, usw., kann man ferner mit beliebiger Annäherung die Coëfficienten $\bar{\xi}(\pm \varrho_p)$, $\bar{\xi}(\pm \varrho_p \pm \varrho_q)$, $\bar{\eta}(\pm \varrho_p)$, usw. als lineare Functionen von $\bar{\xi}_0$, $\bar{\eta}_0$, $\bar{\zeta}_0$ ausgedrückt erhalten. Die Gleichung (4) und die zwei mit dieser analogen bekommen also die folgende Gestalt:

$$\left.\begin{aligned} a_{1,1}\bar{\xi}_0 + a_{1,2}\bar{\eta}_0 + a_{1,3}\bar{\zeta}_0 &= \bar{\omega}(\bar{\xi}_0) \\ a_{2,1}\bar{\xi}_0 + a_{2,2}\bar{\eta}_0 + a_{2,3}\bar{\zeta}_0 &= \bar{\omega}(\bar{\eta}_0) \\ a_{3,1}\bar{\xi}^0 + a_{3,2}\bar{\eta}_0 + a_{3,3}\bar{\zeta}_0 &= \bar{\omega}(\bar{\zeta}_0) \end{aligned}\right\} \; . \; (B)$$

Diese Gleichungen bestimmen den nicht-periodischen Theil der Componenten des Ausschlages und also den wahrnehmbaren Theil der Bewegungen des Lichtes, denn die periodischen Bewegungen heben einander auf, indem sie durch Integration über eine kleine Strecke verschwinden.

Es läfst sich nun beweisen, dafs zwischen den Coëfficienten a in den Gleichungen (B) die folgenden drei Relationen stattfinden:

$$a_{1,2} = a_{2,1}, \quad a_{1,3} = a_{3,1}, \quad a_{2,3} = a_{3,2} \quad . \quad . \quad (5),$$

und dafs sie, wenn die Gröfsen α_p unendlich klein sind, von l, m und n unabhängig sind, während sie im entgegengesetzten Falle sich nach Potenzen dieser Gröfsen l, m, n entwickeln lassen in der Weise, dafs sie nur in *gerader* Anzahl als Factoren vorkommen.

Es sey mir erlaubt den Beweis allein auf den Fall zu beschränken, dafs ε_p kleine Gröfsen sind. Durch Vergleichung der Coëfficienten von $C(\varrho_p)$ findet sich alsdann allein

$$\bar{\xi}(\varrho_p) + \frac{\varepsilon_p}{2}\bar{\xi}_0 = \frac{\Omega^2}{k^2}\Big\{(l_p{}^2 + m_p{}^2 + n_p{}^2)\,\bar{\xi}(\varrho_p)$$
$$- l_p\,[l_p\bar{\xi}(\varrho_p) + m_p\bar{\eta}(\varrho_p) + n_p\bar{\zeta}(\varrho_p)]\Big\} \quad . \quad . \quad (6)$$

indem

$$l_p = l + \frac{a_p}{\alpha_p}, \quad m_p = m + \frac{b_p}{\alpha_p}, \quad n_p = n + \frac{c_p}{\alpha_p}$$

gesetzt ist. Die Gleichung wird mit l_p multiplicirt und zwei mit dieser analoge Gleichungen werden durch Vertauschung von ξ und η, l und m, oder von ξ und ζ, l und n gebildet. Durch Addition dieser drei so gebildeten Gleichungen erhält man

$$l_p\bar{\xi}(\varrho_p) + m_p\bar{\eta}(\varrho_p) + n_p\bar{\zeta}(\varrho_p) + \frac{\varepsilon_p}{2}(l_p\bar{\xi}_0 + m_p\bar{\eta}_0 + n_p\bar{\zeta}_0) = 0.$$

Mit der vorhergehenden Gleichung giebt diese

$$\left(l_p{}^2 + m_p{}^2 + n_p{}^2 - \frac{k^2}{\Omega^2}\right)\bar{\xi}(\varrho_p)$$
$$= \frac{\varepsilon_p}{2}\left[\left(\frac{k^2}{\Omega^2} - l_p{}^2\right)\bar{\xi}_0 - l_p m_p\bar{\eta}_0 - l_p n_p\bar{\zeta}_0\right] \quad . \quad . \quad (7)$$

wodurch in der Gleichung (4) die Summe $\Sigma\frac{\varepsilon_p}{2}\bar{\xi}(\pm\varrho_p)$ sich

als lineare Function von $\bar{\xi}_0$, $\bar{\eta}_0$, $\bar{\zeta}_0$ ausdrücken läfst. Der Coëfficient von $\bar{\eta}_0$ wird z. B.

$$-\Sigma\left(\frac{\varepsilon_p}{2}\right)^2 \frac{(a_p \pm l\,\alpha_p)(b_p \pm m\,\alpha_p)}{(a_p \pm l\,\alpha_p)^2 + (b_p \pm m\,\alpha_p)^2 + (c_p \pm n\,\alpha_p)^2 - \frac{k^2}{\Omega^2}\,\alpha_p{}^2},$$

welcher Coëfficient in den Gleichungen (*B*) durch $a_{1,2}$ bezeichnet ist. Aus diesem Ausdrucke wird auch $a_{2,1}$ durch Vertauschung von *a* und *b*, *l* und *m* gebildet werden können; da aber der Ausdruck nicht geändert wird, so hat man

$$a_{1,2} = a_{2,1}.$$

In derselben Weise ergiebt sich die Richtigkeit der beiden anderen Gleichungen (5).

Entwickelt man den obigen Ausdruck oder den Werth eines beliebigen anderen Coëfficienten *a* nach Potenzen von α_p, so werden in der Summe die ungeraden Potenzen dieser Gröfse einander aufheben, weshalb auch *l*, *m*, *n* nur in gerader Anzahl als Factoren vorkommen werden.

Für $\alpha_p = 0$ ergiebt sich

$$a_{1,2} = -\Sigma\left(\frac{\varepsilon_p}{2}\right)^2 a_p b_p,\quad a_{1,3} = -\Sigma\left(\frac{\varepsilon_p}{2}\right)^2 a_p c_q,$$
$$a_{2,3} = -\Sigma\left(\frac{\varepsilon_p}{2}\right)^2 b_p c_p.$$

Da diese Gröfsen von *l*, *m*, *n* unabhängig sind, kann die Richtung der Coordinatenaxen so gewählt werden, dafs man erhält

$$a_{1,2} = 0,\ a_{1,3} = 0,\ a_{2,3} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad (8).$$

Bezeichnen wir ferner die Geschwindigkeit des Lichtes in dem Körper durch *s*, die Wellenlänge durch λ, und durch *u*, *v*, *w* die cos. der Winkel, welche die Normale der Wellenebene mit den Axen macht, so ist

$$C = \cos(kt - lx - my - nz)$$
$$= \cos\frac{2\pi}{2}(st - ux - vy - wz),$$

also

$$s = \frac{k}{\sqrt{l^2+m^2+n^2}},\ l = \frac{2\pi}{\lambda}u,\ m = \frac{2\pi}{\lambda}v,\ n = \frac{2\pi}{\lambda}w.$$

Wird endlich

$$a_{1,1} = \frac{\Omega^2}{a^2}, \quad a_{2,2} = \frac{\Omega^2}{b^2}, \quad a_{3,3} = \frac{\Omega^2}{c^2}$$

gesetzt, so ergiebt sich aus den Gleichungen (B)

$$\left.\begin{aligned} \frac{s^2}{a^2}\bar{\xi}_0 &= \bar{\xi}_0 - u(u\bar{\xi}_0 + v\bar{\eta}_0 + w\bar{\zeta}_0) \\ \frac{s^2}{b^2}\bar{\eta}_0 &= \bar{\eta}_0 - v(u\bar{\xi}_0 + v\bar{\eta}_0 + w\bar{\zeta}_0) \\ \frac{s^2}{c^2}\bar{\zeta}_0 &= \bar{\zeta}_0 - w(u\bar{\xi}_0 + v\bar{\eta}_0 + w\bar{\zeta}_0) \end{aligned}\right\} \quad . \; . \quad (9)$$

Hieraus folgt, dafs die Geschwindigkeit s des Lichtes durch die folgende Gleichung bestimmt ist:

$$\frac{u^2}{a^2 - s^2} + \frac{v^2}{b^2 - s^2} + \frac{w^2}{c^2 - s^2} = 0 \quad . \; . \; . \quad (10)$$

Der betrachtete Körper verhält sich also wie ein zweiaxiger Krystall, und *bricht das Licht doppelt* nach den bekannten Gesetzen der Doppelbrechung.

Man wird sich erinnern, dafs die Componenten $\bar{\xi}$, $\bar{\eta}$, $\bar{\zeta}$ nicht identisch sind mit den Componenten ξ, η, ζ, indem wir

$$\xi = \frac{1}{\omega^p}\bar{\xi}, \quad \eta = \frac{1}{\omega^p}\bar{\eta}, \quad \zeta = \frac{1}{\omega^p}\bar{\zeta}$$

gesetzt haben. Wir werden nun besonders zwei Fälle untersuchen, indem wir dem Exponenten p die zwei Werthe 0 und 2 beilegen. Es wird sich dann zeigen, dafs die Resultate in diesen beiden Fällen mit der Erfahrung übereinstimmen, indem der nicht-periodische Theil des Schwingungsschlages in beiden Fällen in derselben Ebene durch die Normale der Wellenebene liegen. Es sey diese Ebene durch die Gleichung

$$Ax + By + Cz = D$$

bestimmt. Da sie durch die Normale der Wellenebene und den nicht-periodischen Theil des Schwingungsausschlages gelegt ist, so hat man

$$Au + Bv + Cw = 0$$

und für $p = 0$

$$A\bar{\xi}_0 + B\bar{\eta}_0 + C\bar{\zeta}_0 = 0.$$

Für $p = 2$ wird

$$\xi = \frac{1}{\omega_2}\bar{\xi} = \frac{1}{\Omega^2}\left[\bar{\xi}_0 + \Sigma \frac{\epsilon_\nu}{2}\bar{\xi}(\pm\varrho_\nu)\right] C + \ldots .$$

Wenn also der nicht-periodische Theil der Componente des Schwingungsausschlages hier durch $\xi_0 C$ bezeichnet wird, so hat man nach (4)

$$\xi_0 = \frac{1}{s^2}[\bar{\xi}_0 - u(u\bar{\xi}_0 + v\bar{\eta}_0 + w\bar{\zeta}_0)].$$

Wird diese Gleichung mit A multiplicirt und werden die analogen Gleichungen durch Vertauschung von ξ, A, u mit η, B, v oder mit ζ, C, w gebildet, so ergiebt sich durch Addition dieser drei Gleichungen

$$A\xi_0 + B\eta_0 + C\zeta_0 = 0.$$

Also liegt auch dieser Ausschlag in der Ebene D, was bewiesen werden sollte.

Es wird daher keinen wesentlichen Unterschied machen, ob wir $p = 0$ oder $p = 2$ annehmen, indem die Polarisationsebene in beiden Fällen dieselbe wird. Im ersten Falle sind die Componenten des Ausschlages durch (9) bestimmt, die Schwingungen liegen alsdann nicht in der Wellenebene; dagegen wird man leicht finden können, dafs sie senkrecht gegen den *Lichtstrahl* sind, welcher in den doppeltbrechenden Körpern bekanntlich von der Normale der Wellenebene verschieden ist. Im anderen Falle aber, $p = 2$, hat man

$$\xi_0 = \frac{1}{a^2}\bar{\xi}_0 = \frac{1}{s^2}[\bar{\xi}_0 - u(u\bar{\xi}_0 + v\bar{\eta}_0 + w\bar{\zeta}_0)],$$

welche Gleichung in Verbindung mit den analogen für η_0 und ζ_0 giebt

$$\frac{a^2 - s^2}{u}\xi_0 = \frac{b^2 - s^2}{v}\eta_0 = \frac{c^2 - s^2}{w} = a^2 u\xi_0 + b^2 v\eta_0 + c^2 w\zeta_0 \quad (11)$$

Da man ferner $u\xi_0 + v\eta_0 + w\zeta_0 = 0$ findet, so liegen die Schwingungen in der Wellenebene, und das Resultat ist jetzt auch in Bezug auf die Richtung der Schwingungen in vollkommener Uebereinstimmung mit der gewöhnlichen Theorie. Sowohl also wenn $p = 0$ als wenn $p = 2$ an-

genommen wird, wird die Ebene, welche durch den Ausschlag und die Normale der Wellenebene gelegt wird, wie nach der gewöhnlichen Theorie, mit der Ebene durch die Normale der Wellenebene und den entsprechenden Lichtstrahl zusammenfallen.

Um zur Theorie der *Farbenzerstreuung* zu gelangen, brauchen wir nur einen Schritt weiter zu thun, indem wir auch auf die höheren Potenzen von α_p Rücksicht nehmen. Wie früher erwähnt, lassen sich die Coëfficienten a in den Gleichungen (B) nach Potenzen von l, m, n entwickeln, in der Weise, dafs diese als Factoren nur in gerader Anzahl vorkommen, also auch nach Potenzen von $\frac{1}{\lambda^2}$, indem die oben angegebenen Werthe von l, m, n eingesetzt werden. Es liegt gerade darin das Gesetz der Farbenzerstreuung des Lichtes in dem Umfange, wie wir dasselbe kennen; die Rechnung in voller Allgemeinheit auszuführen, hat keine Schwierigkeiten, ist aber, wie ich glaube, ohne praktisches Interesse. Ist der Körper unkrystallinisch, zeichnet sich also keine Richtung gegen eine andere aus, so wird die Geschwindigkeit s bestimmt durch

$$\frac{\Omega^2}{s^2} = a_{1,1} = a_{2,2} = a_{3,3},$$

wo sich $a_{1,1}$ nach geraden Potenzen von $\frac{1}{\lambda}$ entwickeln läfst.

Die Farbenzerstreuung zeigt sich nach dieser Theorie an die Körper gebunden, wesentlich von ihrer periodischen Heterogenität abhängig, während nach der Cauchy'schen Theorie die Abwesenheit der Farbenzerstreuung im leeren Raume sich nur durch neue Hypothesen erklären läfst. Dafs man der Annahme einer periodisch wechselnden Dichtigkeit des Aethers in den Körpern, selbst wenn die gewöhnlichen Vorstellungen über die Natur der Schwingungen und des Aethers festgehalten werden, durch die Farbenzerstreuung entgegengeführt wird, hat schon Hr. F. Eisenlohr (Pogg. Ann. Bd. 109) gezeigt. Dafs sich auch die doppelte Brechung aus dieser Annahme, die gerade die

allgemeinste ist, ableiten läfst, geht aus der gegenwärtigen Untersuchung hervor.

Die Annahme Fresnel's, dafs die doppelte Brechung in der ungleichen Elasticität der verschiedenen Richtungen ihren Grund habe, könnte vielleicht dadurch bestätigt erscheinen, dafs unkrystallinische Körper durch Druck doppeltbrechend werden. Es mufs aber bemerkt werden, dafs auch die Dimensionen des Körpers durch Druck geändert werden und mit diesen müssen sich auch gleichzeitig die Periodicitätsconstanten und die Gleichartigkeit in den verschiedenen Richtungen ändern. Es wird so durch einen verticalen Druck die verticale Dimension verkleinert, wodurch alle die kleinen, unordentlich gelagerten Schichten, aus welchen der Körper besteht, horizontaler werden; der Körper wird sich dann wie ein doppeltbrechender Krystall mit einer verticalen optischen Axe verhalten müssen.

3.

Integration der Differentialgleichungen: Circulare Polarisation.

Wir sind in der vorhergehenden Berechnung nur auf geradlinige Schwingungen gerathen, und wir würden bei fortgesetzter Annäherung keine andere ableiten können. Allein, wie schon erwähnt ist, setzt die Berechnung voraus, dafs 3, 4 ... der Gröfsen ϱ_p durch Addition und Subtraction keine constanten Werthe erlangen können. Diese Möglichkeit mufs indessen, als der allgemeinere Fall, auch nothwendigerweise in Betracht genommen werden, und es wird sich dann ergeben, dafs die so erweiterten Formeln auch elliptische, von den ungeraden Potenzen der kleinen Gröfsen α_p abhängige Schwingungen enthalten werden.

Behalten wir die früheren Bezeichnungen und setzen wir ferner

$$S = \sin(kt - lx - my - nz),$$
$$S(\varrho) = \sin(kt - lx - my - nz + \varrho),$$

so wird der Ausdruck (2) in den folgenden allgemeineren übergehen:

$$\bar{\xi} = \bar{\xi}_0\, C + \Sigma \bar{\xi}\,(\pm \varrho_p)\, C\,(\pm \varrho_p) + \cdots$$
$$+ \bar{\xi}_0{}' S + \Sigma \bar{\xi}'\,(\pm \varrho_p)\, S\,(\pm \varrho_p) + \cdots \quad . \quad . \quad . \qquad (12)$$

wo die Coëfficienten der S, $S(\pm \varrho_p) \ldots$ durch Marken bezeichnet sind. Die Componenten $\bar{\eta}$ und $\bar{\zeta}$ seien in analoger Weise bestimmt.

Es läfst sich nun beweisen, dafs man statt der Gleichungen (B) die folgenden erhalten wird:

$$\left.\begin{array}{r} a_{1,1}\bar{\xi}_0 + a_{1,2}\bar{\eta} + a_{1,3}\bar{\zeta}_0 + b_{1,1}\bar{\xi}_0{}' + b_{1,2}\bar{\eta}_0{}' \\ + b_{1,3}\bar{\zeta}_0{}' = \varpi(\bar{\xi}_0) \\ a_{2,1}\bar{\xi}_0 + a_{2,2}\bar{\eta} + a_{2,3}\bar{\zeta}_0 + b_{2,1}\bar{\xi}_0{}' + b_{2,2}\bar{\eta}_0{}' \\ + b_{2,3}\bar{\zeta}_0{}' = \varpi(\bar{\eta}_0) \\ a_{3,1}\bar{\xi}_0 + a_{3,2}\bar{\eta} + a_{3,3}\bar{\zeta}_0 + b_{3,1}\bar{\xi}_0{}' + b_{3,2}\bar{\eta}_0{}' \\ + b_{3,3}\bar{\zeta}_0{}' = \varpi(\bar{\zeta}_0) \end{array}\right\} \quad . \quad (C)$$

Diesen drei Gleichungen schliefsen sich noch drei andere an, die aus jenen dadurch gebildet werden, dafs $\bar{\xi}'_0$, $\bar{\eta}'_0$, $\bar{\zeta}'_0$ statt $\bar{\xi}_0$, $\bar{\eta}_0$, $\bar{\zeta}_0$ und $-\bar{\xi}_0$, $-\bar{\eta}_0$, $-\bar{\zeta}_0$ statt $\bar{\xi}'_0$, $\bar{\eta}'_0$, $\bar{\zeta}'_0$ eingesetzt werden. Wenn nämlich die Gleichung (12) in Bezug auf kt differentiirt wird, so wird C in $-S$ und S in C übergehen, was dasselbe ist, als wenn man auf der rechten Seite alle ξ in ξ' und alle ξ' in $-\xi$ verändert hätte. Allein, wenn $\bar{\xi}$, $\bar{\eta}$, $\bar{\zeta}$ die Differentialgleichungen (A) befriedigen, so werden die Differentialcoëfficienten derselben in Bezug auf kt es auch thun, und also wird es immer erlaubt seyn in den abgeleiteten Gleichungen die angezeigte Aenderung zu machen.

Es läfst sich ferner beweisen, dafs, während die früheren Relationen (5) zwischen den Coëfficienten a noch stattfinden, dagegen die Coëfficienten b allgemein die Gleichung

$$b_{p,q} = -p_{q,p} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad (13)$$

befriedigen werden, oder

$$b_{1,2} = -b_{2,1}, \quad b_{1,3} = \div b_{3,1}, \quad b_{2,3} = \div b_{3,2}$$
$$b_{1,1} = 0, \qquad b_{2,2} = 0 \qquad b_{3,3} = 0.$$

In diese Coëfficienten werden nur ungerade Potenzen von α_p eingehen. Sie sind also klein in Vergleich mit den Coëfficienten a, und werden bei der ersten Annäherung ($\alpha_p = 0$) verschwinden, weshalb die Resultate des vorigen Abschnittes auch bei unserer gegenwärtigen Voraussetzung bei der ersten Annäherung ungeändert bleiben.

Ich habe die Berechnung für die zwei Fälle durchgeführt, dafs drei oder vier der Gröfsen ϱ_p eine constante Summe geben; den letzteren Fall habe ich jedoch nur unter der Voraussetzung behandelt, dafs die Gröfsen ε_p sehr klein seyen. Da aber die schon angegebenen Resultate immer dieselben werden, so erlaube ich mir, den Beweis auf den folgenden Fall zu beschränken:

$$\varrho_1 + \varrho_2 + \varrho_3 = \Delta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14),$$

wo Δ eine Constante ist. Aufserdem wird angenommen, dafs sowohl ε_p als α_p kleine Gröfsen seyen.

Während die Gleichung (4) noch gültig bleibt, wird dagegen in der Gleichung (6) jetzt eine Aenderung eintreten, wenn der Index p einen der Werthe 1, 2, 3 hat. Suchen wir nämlich in den Differentialgleichungen (A) den Coëfficienten von $C(\varrho_1)$, so finden wir, für $p = 1$, linker Hand der Gleichung (6)

$$\bar{\xi}(\varrho_1) + \frac{\varepsilon_1}{2}\bar{\xi}_0 + \left[\frac{\varepsilon_2}{2}\bar{\xi}(-\varrho_3) + \frac{\varepsilon_3}{2}\bar{\xi}(-\varrho_2)\right]\cos\Delta$$
$$- \left[\frac{\varepsilon_2}{2}\bar{\xi}'(-\varrho_3) + \frac{\varepsilon_3}{2}\bar{\xi}'(-\varrho_2)\right]\sin\Delta \quad . \quad . \quad (15)$$

Wird keine Rücksicht auf zweite und höhere Potenzen von α_p genommen, so ergiebt sich für alle Werthe von p aus der Gleichung (6)

$$\frac{\bar{\xi}(\varrho_p)}{l_p} = \frac{\bar{\eta}(\varrho_p)}{m_p} = \frac{\bar{\zeta}(\varrho_p)}{n_p} = \frac{r(\varrho_p)}{\sqrt{l_p^2 + m_p^2 + n_p^2}} \quad . \quad . \quad (16)$$

In diese Gleichungen werden wir ferner die Bezeichnungen

$$\bar{l}_p = l - \frac{a_p}{\alpha_p},\quad \bar{m}_p = m - \frac{b_p}{\alpha_p},\quad \bar{n}_p = n - \frac{c_p}{\alpha_p}$$

einführen, die an die Stelle von l_p, m_p, n_p treten, wenn $\div \varrho_p$ für ϱ_p eingesetzt wird. In analoger Weise wird $r'(\varrho_p)$ durch $\bar{\xi}'(\varrho_p)$ usw. ausgedrückt.

Wird nun die Gleichung (15) mit l_1 multiplicirt, und werden die analogen Ausdrücke durch Aenderung von ξ und l in η und m, oder in ζ und n verändert, so wird nach (6) die Summe dieser drei Ausdrücke gleich Null werden, und setzen wir zur Abkürzung

$$\frac{l_p}{\sqrt{l_p^2+m_p^2+n_p^2}} = u_p,\quad \frac{m_p}{\sqrt{l_p^2+m_p^2+n_p^2}} = v_p,\quad \frac{n_p}{\sqrt{l_p^2+m_p^2+n^{p2}}} = w_p,$$

$$u_p u_q + v_p v_q + w_p w_q = \theta_{p,q} = \theta_{q,p},$$

$$u_p \xi_0 + v_p \eta_0 + w_p \zeta_0 = E_p,\quad u_p \bar{\xi}_0' + v_p \bar{\eta}_0' + w_p \bar{\zeta}_0' = \bar{E}_p',$$

so erhalten wir

$$r(\varrho_1) + \frac{\varepsilon_1}{2} E_1 + \frac{\varepsilon_2}{2} \theta_{1,\bar 3} \left[r(-\varrho_3)\cos\varDelta - r'(-\varrho_3)\sin\varDelta \right]$$
$$+ \frac{\varepsilon_3}{2} \theta_{1,\bar 2} \left[r(-\varrho_2)\cos\varDelta - r'(-\varrho_2)\sin\varDelta \right] = 0.$$

In diese Gleichung werden die angenäherten Werthe von $r(-\varrho_2)$, $r'(-\varrho_2)$, $r(-\varrho_3)$, $r'(-\varrho_3)$, die durch Vertauschung der Indices aus derselben Gleichung gefunden werden, eingesetzt, nämlich $r(-\varrho_2) = -\frac{\varepsilon_2}{2} E_2$, usw. Durch diese Substitution geht die Gleichung in die folgende über:

$$r(\varrho_1) = -\frac{\varepsilon_1}{2} E_1 + \frac{\varepsilon_2 \varepsilon_3}{4} \theta_{1,\bar 3} (E_{\bar 3} \cos\varDelta - E_{\bar 3}' \sin\varDelta)$$
$$+ \frac{\varepsilon_2 \varepsilon_3}{4} \theta_{1,\bar 2} (E_{\bar 2} \cos\varDelta - E'_{\bar 2} \sin\varDelta)$$

Wird in dieser Gleichung $-\varrho_1$ für ϱ_1 eingesetzt, so bekommen ϱ_2 und ϱ_3, und aufserdem noch nach (14) $\varDelta$, das entgegengesetzte Vorzeichen, E_1 wird ferner in $E_{\bar 1}$, $\theta_{1,\bar 3}$ in $\theta_{\bar 1,3}$ übergehen usw. Durch Vertauschung der Indices werden ferner analoge Ausdrücke für $r(\varrho_2)$, $r(-\varrho_2)$, $r(\varrho_3)$, $r(-\varrho_3)$ abgeleitet.

Suchen wir nun den Werth von

$$\Sigma \frac{\varepsilon_p}{2} \bar{\xi}(\pm \varrho_p) = \Sigma \frac{\varepsilon_p}{2} [u_p r(\varrho_p) + \bar{u}_p r(-\varrho_p)],$$

um denselben in die Gleichung (4) einzusetzen, so wird die Rechnung, wenn p von 1, 2, 3 verschieden ist, mit der früheren übereinstimmen, wogegen die Summe der sechs diesen Indices entsprechenden Glieder für sich gesucht werden mufs.

In diese Summe geht z. B. als Coëfficient von η_1 folgender Ausdruck ein:

$$S v_1 \left[-\frac{\varepsilon_1^2}{4} u_1 + \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3}{8} (u_{\bar{2}} \theta_{\bar{2},1} + u_{\bar{3}} \theta_{\bar{3},1}) \cos \Delta \right]$$

$$+ S v_1 \left[-\frac{\varepsilon_1^2}{4} u_{\bar{1}} + \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3}{8} (u_2 \theta_{2,\bar{1}} + u_3 \theta_{3,\bar{1}}) \cos \Delta \right],$$

wo S die Summe des nachfolgenden Ausdruckes mit zwei anderen bedeutet, die aus jenem dadurch gebildet sind, dafs 1 mit 2 und mit 3 vertauscht wird. Da diese Summe durch Vertauschung von u und v oder l und m nicht geändert wird, schliefsen wir, wie früher, dafs man $a_{1,2} = a_{2,1}$ haben wird. Analog mit dieser Gleichung wird sich auch $a_{1,3} = a_{3,1}$ und $a_{2,3} = a_{3,2}$ ergeben. Ferner findet sich leicht, dafs in den Coëfficienten a die ungeraden Potenzen von α_p verschwinden.

Der Coëfficient von $\bar{\xi}_0'$ ist

$$S \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3}{8} [u_1 (u_{\bar{2}} \theta_{\bar{2},1} + u_{\bar{3}} \theta_{\bar{3},1}) - u_{\bar{1}} (u_2 \theta_{2,\bar{1}} + u_3 \theta_{3,\bar{1}})] \sin \Delta.$$

Diese Summe ist aber gleich Null, also $b_{1,1} = 0$, und in analoger Weise $b_{2,2} = 0$, $b_{3,3} = 0$.

Der Coëfficient von $\bar{\eta}_0'$ ist endlich

$$S \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3}{8} [v_1 (u_{\bar{2}} \theta_{\bar{2},1} + u_{\bar{3}} \theta_{\bar{3},1}) - v_{\bar{1}} (u_2 \theta_{2,\bar{1}} + u_3 \theta_{3,\bar{1}})] \sin \Delta.$$

Werden hier u und v oder l und m vertauscht, so erhält man denselben Werth mit *entgegengesetztem* Vorzeichen, also ist $b_{1,2} = -b_{2,1}$, und in analoger Weise $b_{1,3} = \div b_{2,3}$, $b_{2,3} = -b_{3,2}$. Man sieht ferner leicht ein, dafs die Coëfficienten b nur ungerade Potenzen von α_p enthalten werden.

Aus den Gleichungen (C) und den gefundenen Relationen zwischen den Coëfficienten wird man nun sogleich,

mit einiger Kenntnifs von der Theorie der circularen Polarisation, ersehen können, dafs diese Theorie in denselben vollständig enthalten ist. Ich erlaube mir indessen, dasselbe in wenigen Zügen näher anzuzeigen.

Wir können, wie früher, die Richtung der Coordinatenaxen so wählen, dafs die Gleichungen

$$a_{1,2}=0,\quad a_{1,3}=0,\quad a_{2,3}=0$$

befriedigt werden. Ferner wird gesetzt

$$a_{1,1}=\frac{\Omega^2}{a^2},\quad a_{2,2}=\frac{\Omega^2}{b^2},\quad a_{3,3}=\frac{\Omega^2}{c^2},$$
$$b_{2,3}=\Omega^2 d,\quad b_{3,1}=\Omega^2 e,\quad b_{1,2}=\Omega^2 f.$$

Die Werthe der rechten Seite der Gleichungen (C) sind

$$\varpi(\bar{\xi}_0)=\frac{\Omega^2}{s^2}[\bar{\xi}_0-u(u\bar{\xi}_0+v\bar{\eta}_0+w\bar{\zeta}_0)],$$

usw. Nachdem diese Werthe auf die linke Seite übergeführt sind, wird gesetzt

$$\frac{1}{a^2}-\frac{1-u^2}{s^2}=c_{1,1},\quad \frac{1}{b^2}-\frac{1-v^2}{s^2}=c_{2,2},\quad \frac{1}{c^2}-\frac{1-w^2}{s^2}=c_{3,3},$$

$$\frac{vw}{s^2}=c_{2,3}=c_{3,2},\quad \frac{uw}{s^2}=c_{1,3}=c_{3,1},\quad \frac{uv}{s^2}=c_{1,2}=c_{2,1},$$

Den so gebildeten drei Gleichungen werden drei andere analoge hinzugefügt, die aus jenen durch Aenderung von $\bar{\xi}_0$, $\bar{\eta}_0$, $\bar{\zeta}_0$ in $\bar{\xi}'_0$, $\bar{\eta}'_0$, $\bar{\zeta}'_0$, und von $\bar{\xi}'_0$, $\bar{\eta}'_0$, $\bar{\zeta}'_0$ in $-\bar{\xi}_0$, $-\bar{\eta}$, $-\bar{\zeta}_0$ abgeleitet werden. Die sechs Componenten sind durch diese sechs Gleichungen bestimmt, und die Geschwindigkeit s ergiebt sich aus der Determinante

$$\left.\begin{matrix} o & f & -e & c_{1,1} & c_{1,2} & c_{1,3} \\ -f & o & d & c_{2,1} & c_{2,2} & c_{2,3} \\ e & -d & o & c_{3,1} & c_{3,2} & c_{3,3} \\ -c_{1,1} & -c_{1,2} & -c_{1,3} & o & f & -e \\ -c_{2,1} & -c_{2,2} & -c_{2,3} & -f & o & d \\ -c_{3,1} & -c_{3,2} & -c_{3,3} & e & -d & o \end{matrix}\right\}=0\quad .\ .\quad (18)$$

Diese Determinante ist eine links symmetrische und wird daher gleich H^2 gesetzt werden können. Wird nun

H nach der bekannten Methode bestimmt, so ergiebt sich aus der Gleichung $H = 0$

$$c_{1,1}\,c_{2,2}\,c_{3,3} + 2\,c_{2,3}\,c_{3,1}\,c_{1,2} - c_{1,1}\,c_{2,3}^2 - c_{2,2}\,c_{3,1}^2 - c_{3,3}\,c_{1,2}^2$$
$$= c_{1,1}\,d^2 + c_{2,2}\,e^2 + c_{3,3}\,f^2 + 2\,c_{2,3}\,ef + 2\,c_{3,1}\,fd + 2\,c_{1,2}\,de \quad (19)$$

Wenn d, e und f gleich Null sind, so ergiebt sich hieraus derselbe Ausdruck für s (10), wie früher gefunden ist. Im Allgemeinen sind indessen diese Gröfsen klein, von derselben Ordnung wie α_p; die rechte Seite von (19), die wir durch q^2 bezeichnen werden, ist daher eine kleine Gröfse zweiter Ordnung, und der früher gefundene Werth von s wird im Allgemeinen sich nach Potenzen von q^2 entwickeln lassen und deshalb nur einen *unmerklichen* Zuwachs bekommen. Dieses wird aber nicht länger möglich, wenn die linke Seite von (19) *quadratisch* wird oder von einem Quadrate sehr wenig abweicht, denn in diesem Falle wird man die Wurzel auf beiden Seiten nehmen und s nach Potenzen von $\pm q$ entwickeln können. Dieser Fall tritt ein, wenn $v = 0$ gesetzt wird, indem $a > b > c$ oder $a < b < c$ angenommen wird. Alsdann wird die linke Seite der Gleichung (19)

$$\left(\frac{1}{b^2} - \frac{1}{s^2}\right)\left[\frac{1}{a^2 c^2} - \frac{1}{s^2}\left(\frac{u^2}{a^2} + \frac{w^2}{c^2}\right)\right],$$

welcher Ausdruck für

$$u^2 = \frac{a^2 - b^2}{a^2 - c^2}, \quad w^2 = \frac{b^2 - c^2}{a^2 - c^2},$$

dem Quadrate von $\frac{b}{ac}\left(\frac{1}{b^2} - \frac{1}{s^2}\right)$ gleich wird.

Wenn rechter Hand der Gleichung (19) der angenäherte Werth von s, nämlich $s = b$, eingesetzt wird, so ergiebt sich

$$\frac{1}{b^2} - \frac{1}{s^2} = \pm\left(\frac{c^2}{b^2}\sqrt{\frac{a^2 - b^2}{a^2 - c^2}}\,d + \frac{a^2}{b^2}\sqrt{\frac{b^2 - c^2}{a^2 - c^2}}\,f\right) \quad . \quad (20)$$

Die Geschwindigkeit s erhält also zwei merklich verschiedene Werthe in dem Falle, dafs die Normale der Wellenebene mit der optischen Axe des Krystalls zusammenfällt, denn die angenommenen Werthe von u, v, w sind

gerade diejenigen der Cosinusse der Winkel, die die optische Axe mit den Coordinatenaxen machen.

Gehen wir nun zur Berechnung des Schwingungsausschlages über, so mufs erinnert werden, dafs, wenn in den erweiterten Fresnel'schen Formeln nur auf die zwei Werthe 0 und 2 des Exponenten p Rücksicht genommen wird, es keinen wesentlichen Unterschied machen wird, welchen dieser beiden Werthe wir wählen, indem die Polarisationsebene in beiden Fällen dieselbe wird. Da indessen in dem einen Falle ($p=2$) die Schwingungen in der Wellenebene liegen, so giebt dieser Fall die einfachsten Resultate, und wir werden uns daher auf diesen beschränken.

Mit den angenommenen Werthen von u, v, w und durch Einführung der früher gebrauchten Bezeichnungen ξ_0, η_0, ζ_0 ergiebt sich aus den Gleichungen (C)

$$\left.\begin{aligned}
\xi_0 &= \frac{1}{a^2}\bar{\xi}_0 + f\bar{\eta}_0' - e\bar{\zeta}_0' = \frac{w}{s^2}(w\bar{\xi}_0 - u\bar{\zeta}_0)\\
\eta_0 &= \frac{1}{b^2}\bar{\eta}_0 - f\bar{\xi}_0' + d\bar{\zeta}_0' = \frac{1}{s^2}\bar{\eta}_0\\
\zeta_0 &= \frac{1}{c^2}\bar{\zeta}_0 + e\bar{\xi}_0' - d\bar{\eta}_0' = -\frac{u}{s^2}(w\bar{\xi}_0 - u\bar{\zeta}_0),
\end{aligned}\right\} \quad . \quad (21)$$

denen sich analoge Gleichungen noch anschliefsen, die aus jenen durch Aenderung der nicht markirten Componenten in markirte und durch Aenderung der markirten Componenten in nicht markirte mit entgegengesetzten Vorzeichen gebildet werden.

Da d, e und f kleine Gröfsen sind, so können in die Gleichungen (21) für $\bar{\xi}_0'$, $\bar{\eta}_0'$, $\bar{\zeta}_0'$ ihre angenäherten Werthe eingesetzt werden, nämlich $\bar{\xi}'_0 = a^2\xi'_0$, $\bar{\eta}'_0 = b^2\eta'_0$, $\bar{\zeta}_0' = c^2\zeta'_0$, wodurch die folgenden Gleichungen erhalten werden

$$\begin{aligned}
\frac{s^2}{w}\xi_0 = -\frac{s^2}{u}\zeta_0 &= w a^2(\xi_0 - f b^2\eta_0' + e c^2\zeta_0')\\
&\quad - u c^2(\zeta_0 - e a^2\xi_0' + d b^2\eta_0') \left(\frac{1}{b^2} - \frac{1}{s^2}\right)\eta_0\\
&= -\frac{c^2}{b^2} d\zeta_0' + \frac{a^2}{b^2} f\xi_0'.
\end{aligned}$$

Aufserdem ergeben sich noch drei andere in der angezeigten Weise analoge Gleichungen.

Alle diese Gleichungen werden durch die folgenden Werthe befriedigt

$$\left.\begin{array}{lll}\xi_0 = 0, & \eta_0 = A, & \zeta_0 = 0 \\ \xi_0' = \pm w A, & \eta_0' = 0, & \zeta_0' = \mp u A\end{array}\right\} \quad . \quad . \quad (22)$$

indem diese Werthe entweder zu Identitäten oder zu der Gleichung (20) zurückführen, alles unter der Voraussetzung, dafs *d*, *e*, *f* als kleine Gröfsen betrachtet werden.

Bezeichnet *r* den Weg, den die ebene Welle in dem Krystall zurückgelegt hat, so werden also die Componenten des Schwingungsausschlages, für den Fall $p=2$, bestimmt seyn durch die Gleichungen

$$\left.\begin{array}{l}\xi = \pm w A \sin k\left(t - \frac{r}{s}\right) \\ \eta = A \cos k\left(t - \frac{r}{s}\right) \\ \zeta = \mp u A \sin k\left(t - \frac{r}{s}\right)\end{array}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

Der Lichtstrahl theilt sich also in zwei circular polarisirte Strahlen, die sich mit zwei um etwas verschiedenen Geschwindigkeiten fortpflanzen. Diese letzteren leiten sich aus (20) ab, nämlich

$$s_1 = b(1 + \tfrac{1}{2} u c^2 d + \tfrac{1}{2} w a^2 f), \quad s_2 = b(1 - \tfrac{1}{2} u c^2 d - \tfrac{1}{2} w a^2 f),$$

indem s_1 dem oberen Vorzeichen in (23), s_2 dem unteren entspricht. Im letzteren Falle ist die circulare Polarisation *rechts* gedreht, indem $\frac{d\eta}{dt}$ und $\frac{\xi}{u}$ alsdann entgegengesetzte Vorzeichen bekommen.

Haben die beiden Strahlen den Weg *r* zurückgelegt, so ist die Schwingungsebene um den Winkel

$$\frac{k}{2}\left(\frac{r}{s_1} - \frac{r}{s^2}\right) = -\frac{kr}{2}(u c^2 d + w a^2 f) \quad . \quad . \quad (24)$$

gedreht. Die Drehung ist also dem zurückgelegten Wege proportional, sie geht rechts, wenn *d* und *f* negativ sind

Da ferner k gleich $s\frac{2\pi}{\lambda}$ ist, so wird die Drehung annäherungsweise mit $\frac{1}{\lambda^2}$ oder dem Quadrate der Wellenlänge umgekehrt proportional seyn.

Von dem hier behandelten allgemeinen Falle geschieht der Uebergang leicht zu dem besonderen der optisch einaxigen und der isotropen Körper. Die circulare Polarisation hat sich in der That nur in den beiden Fällen gezeigt, allein man darf die Hoffnung nicht aufgeben, dieselbe auch bei zweiaxigen Krystallen zu finden, um so weniger als das circularpolarisirende Vermögen vieler einaxiger Krystalle (chlorsaures Natron, schwefelsaures Strychnin, Zinnober) sogar bis zu der letzten Zeit der Aufmerksamkeit entgangen sind.

In der Natur zeigt sich die circulare Polarisation als der besondere, in der Berechnung dagegen als der allgemeinere Fall. Dieses rührt von der in der Natur durchgehenden Symmetrie her, die mit sich führt, dafs die Constanten Δ gleich Null werden, wodurch die Gröfsen d, e, f verschwinden, und selbst wenn dieses nicht der Fall wäre, würden doch die letzteren Gröfsen bei einer völlig symmetrischen Anordnung aus Gliedern zusammengesetzt seyn, die einander gegenseitig aufheben. Deshalb setzt die circulare Polarisation einen Mangel an Symmetrie voraus, der in der Berechnung der allgemeinere, in der Natur der seltnere Fall ist.

Als *Resultat* der gegenwärtigen Untersuchung geht hervor, *dafs man allein durch eine weitere Entwickelung der formellen Seite der Lichtlehre, nämlich der Gesetze der Brechung und Reflexion des Lichtes bei isotropen, durchsichtigen Körpern*, ohne zweifelhafte Hypothesen und gerade durch Festhalten der gröfsten Verallgemeinerung, *im Stande ist, zu einer vollständigen Theorie der doppelten Brechung, der Farbenzerstreuung und der circularen Polarisation zu gelangen.*

Man könnte noch einen Schritt auf dem hier einge-

schlagenen Weg weiter machen und ich werde denselben kürzlich andeuten. Die Geschwindigkeit des Lichtes ist als eine Function von x, y und z aufgefafst; sie kann aber noch *allgemeiner* zugleich als Function von der Zeit t betrachtet werden, indem es offenbar eine Einschränkung ist, eine ursprüngliche Ruhe den Körpertheilchen beizulegen. Es kann diefs in die Berechnung leicht dadurch eingeführt werden, dafs den Gröfsen $\varrho_{,}$ der Werth

$$\frac{k_{,}t + a_{,}x + b_{,}y + c_{,}z + d_{,}}{a_{,}}$$

gegeben wird. Allein, da die Differentialgleichungen (A) nicht unter dieser Voraussetzung gebildet sind, so können sie nicht länger als sichere Grundlage für die Berechnung dienen, und man würde die allgemeiner gültigen Differentialgleichungen auf anderem Wege ableiten müssen.

VII. *Ueber krystallisirtes Silberoxyd und kohlensaures Silberoxyd;* *von Hermann Vogel.*

Bei meinen Versuchen mit kali- oder natronhaltigen ammoniakalischen Silberlösungen bemerkte ich, dafs sich bei längerem Stehen derselben an der Luft ein schwarzer ins Violette spielender krystallinischer Niederschlag absetzte.

Ich hielt diesen Niederschlag anfangs für metallisches durch das Licht ausgeschiedenes Silber, bis ich durch nähere Prüfung fand, dafs er nicht Silber, sondern krystallisirtes Silberoxyd sey.

Die *Silberflüssigkeit*, welche ich zur Darstellung dieses Körpers benutzte, stellte ich folgendermafsen dar:

Ich löste einen Gramm salpetersaures Silberoxyd in 15 bis 20 Grm. Wasser, fügte dazu 20 Cubikcentimeter Kalilauge, deren Kaligehalt 1,36 betrug, löste den dadurch erzeugten Niederschlag von Silberoxyd durch Zutröpfeln von

möglichst wenig Ammoniak wieder auf und verdünnte auf 100 Cubikcentimeter.

Statt des Kalis kann auch eine aequivalente Menge Natron genommen werden. Man kann ferner zuerst Ammoniak im Ueberschufs zur Höllensteinlösung setzen, alsdann das Kali hinzufügen und den so entstandenen Niederschlag wieder durch Zutröpfeln von Ammoniak lösen [1]).

Läfst man eine solche *Silberflüssigkeit* (ich bediene mich dieses Ausdrucks der Kürze halber zur Bezeichnung der eben beschriebenen Lösung) in einer flachen Schaale an der Luft verdunsten, so zeigen sich sehr bald auf der Oberfläche zarte violette Körnchen, die sich immer mehr vermehren und endlich eine dicke dunkelviolette Haut bilden, die mit der Zeit zerreifst und zu Boden sinkt.

Nach etwa 14 Tagen (bei kleineren Mengen auch früher) hört die Bildung des dunkel violetten Körpers auf und es zeigen sich auf der Oberfläche gelbe Nadeln, die sich mit der Zeit vermehren und vergröfsern. Schliefslich hört auch deren Bildung auf und die Flüssigkeit ist alsdann fast ganz silberfrei.

Bei gehöriger Aufmerksamkeit kann man leicht die dunkle Masse hinwegnehmen, bevor die Bildung der gelben beginnt.

Die dunkelviolette Masse, welche man so erhält ist *krystallisirtes Silberoxyd*, die gelbe Masse *krystallisirtes kohlensaures Silberoxyd.*

I. Krystallisirtes Silberoxyd.

Dafs die dunkle Masse Silberoxyd sey, war leicht nachzuweisen. Wie aus der Bereitungsmethode hervorgeht, konnte sie nichts weiter enthalten, als Silber, Sauerstoff, Kali event. Natron, Ammoniak, Salpetersäure und Wasser. Die Abwesenheit dieser Körper mit Ausnahme der beiden ersten wurde durch qualitative Proben festgestellt. Demnach hatte ich es mit einem Oxyde des Silbers zu thun.

1) Dieser Umstand ist theoretisch wichtig. Ich werde unten darauf zurückkommen.

Das qualitative Verhalten des Körpers gegen Wasser, Säuren usw. sprach für seine Identität mit dem gewöhnlichen Silberoxyd. Die quantitative Probe bestätigte sie.

Ein Theil des Oxyds wurde bei 200° getrocknet, bis das Gewicht constant war, es betrug

0,537 Grm.

Diese Quantität wurde geglüht und erlitt dadurch einen Gewichtsverlust von 0,036 Grm. Hieraus ergiebt sich die Zusammensetzung

	Die Theorie verlangt für das AgO
6,704 O	6,9 O
93,329 Ag	93,1 Ag.

Der etwas geringere Gehalt an O rührt von einer Reduction durch das Licht her, die die Probe vor der Analyse erfahren hatte (s. u.).

Eine andere Probe wog bei
gewöhnlicher Temp. 0,695, nach mehrstündigem Trocknen
bei 110 bis 120° 0,691, nach mehrstündigem
Erhitzen auf 200° 0,684, endlich nach dem Glühen
0,637.

Der Gewichtsverlust beim Erhitzen auf 200° rührt von einem entweichenden CO_2 Gehalt her (s. u.). Nimmt man demnach 0,684 als das Gewicht des reinen Oxyds, so ergiebt sich in 100 Th.

6,871 O
93,129 Ag.

Dieses krystallisirte Silberoxyd zeigt folgende interessante Eigenschaften:

Es krystallisirt im regulären System.

Die Krystallformen dieses Oxyds kann man am schönsten bei der Bildung des Körpers beobachten. Bringt man einige Tropfen der Flüssigkeit auf ein Uhrglas, so bemerkt man binnen wenigen Minuten die Entstehung einer feinen violetten Haut auf der Oberfläche. Betrachtet man alsdann die Flüssigkeit unterm Mikroskop bei 250facher Vergröfserung, so sieht man:

a) Zahlreiche auf der Oberfläche schwimmende Sterne,

die nach und nach an Gröfse zunehmen. Diese Sterne bestehen aus einem gleicharmigen dunklen Kreuz, von dessen Armen senkrecht angesetzte eng aneinander liegende Aeste auslaufen (Fig. 1 Taf. III.) Mit der Zeit werden die Sterne so grofs, dafs man sie mit der Lupe erkennen kann. Sie zeigen alsdann das Ansehen von Octaëdern;

b) am Grunde des Glases zahlreiche aus drei sich rechtwinklich durchschneidenden Armen bestehenden Kreuze, die sich am besten mit dem Axenkreuz des regulären Systems vergleichen lassen. An die Arme dieser Kreuze setzen sich allmählich Leisten rechtwinklich an und bilden so wahre gestrickte Formen (Fig. 2);

c) dreistrahlige Sterne, deren Strahlen sich unter Winkeln von 120° schneiden und allmählich Ansätze parallel den ursprünglichen Strahlen erhalten. In den Ecken dieser dreistrahligen Sterne bemerkt man oft eigenthümliche Ausfüllungen, deren Gestalt aus Fig. 3 zu ersehen ist.

Diese Sterne haben ganz das Ansehen der regelmäfsigbaumförmigen Gestalten von Silber und Kupfer. Die einzelnen Arme sind nicht selten keulenförmig gestaltet und das dicke Ende dem Centrum des Sternes zugekehrt;

d) sechsstrahlige Sterne, welche wie zwei durch einander gewachsene Tetraëder erscheinen, die um den Winkel von 60° gegen einander gedreht sind (Fig. 4). Die einzelnen Tetraëder bestehen aus eng an einander liegenden Leisten, wie es Fig. 4 zeigt. Diese Formen bilden sich namentlich aus sehr ammoniakarmen Flüssigkeiten. Eins der Tetraëder herrscht gewöhnlich vor.

Die unter *c*) und *d*) beschriebenen Gestalten sind zum Theil Zwillingsbildungen, zum Theil aber auch Formen der ersten und zweiten Art in der Richtung der rhomboëdrischen Zwischenaxe gesehen.

Dafs diese Gestalten dem regulären Systeme angehören geht aus der nach drei aufeinander senkrechten Richtungen gleichartigen Ausbildung hervor, die namentlich bei den gestrickten Formen sub *b*) sehr schön bemerkbar ist. Aufserdem sprechen für diese Annahme der ganze Habitus der übrigen Gestalten, die unter *c*) beschriebenen Zwillingsformen

und endlich der Umstand, dafs sie das Licht *nicht* polarisiren.

Am gröfsten und schönsten erhält man diese Krystalle beim Verdunsten einer nicht zu ammoniakarmen Flüssigkeit. Mit der Zeit bilden sich so viele, dafs sie in einander verwachsen und die regelmäfsigen Formen nur schwierig erkennen lassen. Sie bilden dann ein Haufwerk zarter, lockerer, metallglänzender, violett bis schwarz gefärbter Blättchen.

Das Silberoxyd wird am Lichte zu Silberoxydul reducirt.

Läfst man die violetten glänzenden Blättchen im Lichte liegen, so werden sie bald dunkler und endlich schwarz. Unter Wasser ist diese Veränderung mit einer Gasentwicklung begleitet. Die Form der Krystalle wird hierbei nicht geändert, wohl aber ihr chemisches Verhalten. Während nämlich frisches Silberoxyd mit Chlorwasserstoffsäure ein weifses oder nur sehr schwach violett gefärbtes Pulver liefert, färben sich die durch das Licht veränderten Krystalle damit intensiv violett und liefern so ein Chlorsilber, das mit dem durchs Licht veränderten Chlorsilber die auffallendste Aehnlichkeit hat und auch dieselben Reactionen zeigt. Es wird von Salpetersäure nicht angegriffen und löst sich in Ammoniak unter Zurücklassung von körnig pulvrigem Silber. Hieraus folgt, dafs dieses so erzeugte Chlorsilber ebenso gut wie das durchs Licht gebräunte, Silberchlorür enthält, das seinen Ursprung einem Gehalt an Silberoxydul verdankt. Das silberoxydulhaltige Silberoxyd löst sich leicht in verdünnter Salpetersäure unter Zurücklassung von dunkel gefärbten körnig pulvrigem Silber, eine Reaction, die auch das Wöhler'sche Silberoxydul zeigt. Dieser Gehalt an Silberoxydul erklärt den etwas zu geringen Sauerstoffgehalt, den die oben angeführten Analysen, namentlich die erste, ergeben haben.

Das krystallisirte Silberoxyd zieht ebenso wie das gewöhnliche Silberoxyd lebhaft Kohlensäure aus der Luft an und braust alsdann mit Säuren.

Die kohlensäurehaltigen Krystalle zeigen ein matteres Ansehen als die frischen und verlieren ihre Kohlensäure, wie schon H. Rose beim gewöhnlichen Silberoxyd (diese Annalen Bd. 85, S. 316) gefunden hat, beim Erhitzen auf 200° wieder vollständig. In noch höherer Temperatur verlieren sie auch ihren Sauerstoff und das Silber bleibt alsdann in weifsen Blättchen von der Form des Silberoxyds zurück.

In Berührung mit der Mutterlauge ändern sich die Krystalle nicht selten unter Anziehung von Kohlensäure in gelbes kohlensaures Silberoxyd um.

Nachdem ich diese Eigenschaften des krystallisirten Silberoxyds festgestellt hatte, untersuchte ich das Verhalten des *gewöhnlichen* braunen Silberoxyds gegen das Licht und liefs zu diesem Zwecke durch Natronlauge aus Höllensteinlösung gefälltes und wohl ausgewaschenes und getrocknetes Silberoxyd einige Tage im Lichte liegen. Es brauste alsdann mit Chlorwasserstoffsäure und gab damit ein violett gefärbtes Chlorsilber. Demnach verhält sich das gewöhnliche Silberoxyd dem krystallisirten ganz analog.

Mit dem hier beschriebenen krystallisirten Silberoxyd kennt man nun drei Modificationen dieses Körpers:

1) braunes unkrystallinisches Oxyd, durch Fällung von Silberoxydsalzlösungen mit Aetzalkalien erhalten;

2) schwarzes unkrystallinisches Silberoxyd, durch Kochen von Chlorsilber mit Aetzalkalien erhalten (Gregory, Liebig's Ann. Bd. 46, S. 239);

3) violettes *krystallisirtes* Oxyd, dessen Darstellung oben beschrieben worden ist.

II. Das kohlensaure Silberoxyd.

Dafs die gelben Nadeln, welche sich nach Abscheidung des schwarzen krystallisirten Silberoxyds bilden, kohlensaures Silberoxyd sind, wies ich durch qualitative und quantitative Proben nach.

Die gelben Nadeln brausten mit Säuren, entwickelten hierbei Kohlensäure, die ich mit Hülfe von Kalkwasser er-

kannte, wurden beim Erhitzen unter Kohlensäureverlust braun, ebenso beim Uebergiefsen mit Kalilauge und hinterliefsen beim Glühen metallisches Silber. In Wasser war die gelbe Masse in geringer Menge löslich, in heifsem Wasser stärker als in kaltem. Die Abwesenheit von Salpetersäure, Wasser und Ammoniak wurde qualitativ nachgewiesen.

Dann wurde eine bei 95° getrocknete Probe, deren Gewicht 0,5795 betrug, geglüht und gewogen. Der Gewichtsverlust betrug 0,1255 oder 21,65 Proc. Das neutrale kohlensaure Silberoxyd erleidet, der Theorie nach, beim Glühen einen Gewichtsverlust von 21,74 Proc.

Demnach ist es aufser Zweifel, dafs der gelbe Körper neutrales kohlensaures Silberoxyd ist.

Dieses kohlensaure Silberoxyd krystallisirt im hexagonalen System.

Die Krystalle desselben sind aber bei weitem nicht so schön ausgebildet als die oben beschriebenen Silberoxydkrystalle, so dafs es mir erst nach vielen wiederholten Versuchen gelang, Formen zu finden, die eine sichere Deutung zuliefsen. Die wichtigsten dieser Formen sind folgende:

a) lange, theils einzeln liegende, theils sich regellos durchkreuzende keulenförmige Nadeln, deren stumpferes Ende oft durch zwei Flächen zugeschärft ist, die einen Winkel von 120° mit einander bilden (Taf. III Fig. 5).

b) Langgezogene regelmäfsig sechsseitige Tafeln, oft mit abgestumpften Ecken und zarter Längestreifung, und rhombenförmige Tafeln, deren stumpfer Winkel 120° beträgt. Diese Tafeln sind oft in der Richtung ihrer längeren Diagonale aneinandergereiht (Fig. 6*b*), und zeigen nicht selten gerade Abstumpfungen der Winkel (Fig. 6*c*).

c) Federförmige Gestalten. Diese erhielt ich bei mehreren Versuchen grofs genug, um mit blofsem Auge erkannt werden zu können. Diese federförmigen Gestalten bestehen aus rhomboïdischen Tafeln, deren stumpfer Winkel 120° beträgt. Diese Tafeln stofsen mit ihren kurzen Seiten in einer feinen Linie zusammen, welche gleichsam die

Rippe der Feder bildet (Fig. 7*a*). Aufserdem beobachtete ich auch sich unter Winkel von 120° kreuzende Tafeln (Fig. 7*b*). Die spitzen Winkel dieser Tafeln erschienen nicht selten gerade abgestumpft; sie bilden dann ähnliche sechsseitige Formen wie die unter *b*) beschriebenen.

d) Rhomboëder. Diese bilden sich am häufigsten aus der Lösung des reinen Silberoxyds in Ammoniak (s. unten). Sie safsen mit der Endecke auf dem Glase, auf dem sie sich gebildet hatten, fest. Der Winkel der Rhomboëder kommt, wie man durch Vergleichung mit einem Kalkspathmodell beobachten kann, dem Kalkspathwinkel sehr nahe, was mich aber keinesweges veranlafst, beide Körper für isomorph zu erklären. Mitunter beobachtete ich auch das erste stumpfere Rhomboëder und regelmäfsig-dreiseitige Tafeln, die jedenfalls Rhomboëderabschnitte sind (Fig. 8).

Dafs diese Gestaltem dem hexagonalen System angehören, geht aus den unter *d*) beschriebenen Formen unzweideutig hervor. Die unter *c*) beschriebenen Gestalten könnten als regelmäfsig baumförmig des regulären Systems gedeutet werden. Hiergegen spricht aber der Umstand, dafs sie das Licht polarisiren. Zur Beobachtung dieser Gestalten läfst man am besten eine kleine Menge der zur Darstellung angewendeten Flüssigkeit auf einem Uhrglase verdunsten, und betrachtet sie dann unterm Mikroskop bei 250facher Vergröfserung.

Mit blofsem Auge betrachtet erscheinen diese Krystalle als zarte gelbe perlmutterglänzende Blättchen, die mit bläulichem Lichte fluoresciren. Sie behalten jedoch ihre gelbe Farbe nicht lange, sondern färben sich unter dem Einflufs des Lichtes bald grau oder grünlich grau. Diese so am Licht grau gewordenen Krystalle werden mit Chlorwasserstoffsäure violett, ein Beweis, dafs hier durch das Licht ebenfalls eine Reduction zu Silberoxydul stattgefunden hat. Bis zu einer Temperatur von 130° erhitzt bräunen sie sich und nehmen dann ihre gelbe Farbe bei niederer Temperatur nicht wieder an. Beim Erhitzen auf 200° verlieren sie, wie schon H. Rose (a. a. O.) beim gewöhnlichen kohlen-

sauren Silberoxyd gefunden hat, ihre Kohlensäure vollständig.

Nachdem ich durch die beschriebenen Versuche die Bildung des krystallisirten Silberoxyds festgestellt hatte, untersuchte ich die Producte der Verdunstung einer ammoniakalischen Lösung von Silberoxyd und salpetersaurem Silberoxyd.

Ich löste gewöhnliches braunes Silberoxyd in einem Ueberschufs von Ammoniak, und liefs diese Lösung an der Luft verdunsten. Es bildeten sich braune, strahlig faserige Massen, die lauter kleine mit einander verwachsene Kegel darstellten, und keine deutlichen Krystallformen erkennen liefsen. Im Grunde des Glases erschienen jedoch die oben unter *b*) beschriebenen gestrickten Formen des Silberoxyds, und am Rande des Glases gelbe Krystalle von kohlensaurem Silberoxyd, in ihren Formen ganz ähnlich den oben beschriebenen. Namentlich bildeten sich hier sehr schöne federförmige Gestalten und Rhomboëder. Die braunen strahlig faserigen Massen ergaben sich bei näherer Prüfung als Silberoxyd. Bei längerem Stehen an der Luft werden sie gelb und verwandeln sich dabei in kohlensaures Silberoxyd.

Faraday giebt an, dafs sich beim Verdunsten einer ammoniakalischen Lösung von Silberoxyd *Silberoxydul* bilde (*Quart. Journ. of Sc.* IV, 268); die von ihm angegebene Zusammensetzung (108 Ag und 5,40) beweist jedoch, dafs hier nicht ein reines Oxydul, sondern ein Gemenge von Oxydul und Oxyd vorliegt, das seinen Oxydulgehalt jedenfalls dem Einflufs des Lichtes verdankt.

Eine ammoniakalische Lösung von 1 Th. salpetersaurem Silberoxyd in 100 Th. Wasser, die möglichst wenig Ammoniak im Ueberschufs enthält, giebt beim Verdunsten auf Uhrgläsern kein Silberoxyd, sondern nur gelbes, krystallisches kohlensaures Silberoxyd von nicht so deutlichen Krystallformen, wie die oben erwähnten Flüssigkeiten.

Es geht aus diesen Untersuchungen hervor, dafs Silberoxyd und kohlensaures Silberoxyd aus ammoniakalischen Lösungen unter Umständen ebenso leicht krystallisirt erhal-

ten werden kann, als Chlorsilber. Dafs aus der oben beschriebenen Silberflüssigkeit sich zuerst Silberoxyd, später kohlensaures Silberoxyd absetzt, ist leicht zu erklären. Silberoxyd, Kali und Ammoniak ziehen sämmtlich Kohlensäure aus der Luft an. Das so gebildete kohlensaure Silberoxyd wird aber durch Kali leicht unter Ausscheidung von Silberoxyd zersetzt. So lange demnach freies Kali in der Flüssigkeit vorhanden ist, kann sich kein kohlensaures Silberoxyd, sondern nur Silberoxyd bilden. Sobald aber das Kali mit Kohlensäure gesättigt ist, beginnt die Ausscheidung von kohlensaurem Silberoxyd. Das Kali spielt demnach in diesen Versuchen eine wichtige Rolle; fehlt es in den genannten ammoniakalischen Lösungen, so liefern diese kein, oder doch nur wenig Silberoxyd, sondern fast nur kohlensaures Silberoxyd.

Schliefslich will ich noch einem Irrthum entgegentreten. Man betrachtet den durch Kali in ammoniakalischen Silberoxydsalzlösungen hervorgebrachten Niederschlag gewöhnlich als Knallsilber, und demgemäfs die oben beschriebene, durch Wiederlösung des so erhaltenen Niederschlags in Ammoniak bereitete Silberflüssigkeit als eine Lösung von Knallsilber in Ammoniak. Ich bin jedoch der Meinung, dafs diese Flüssigkeit, wenn sie nach den oben angegebenen Verhältnissen bereitet ist, *also einen grofsen Kaliüberschufs* enthält, nur eine Lösung von Silberoxyd ist. Dafür spricht:

1) der Umstand, dafs eine Silberflüssigkeit, die man bereitet indem man *zuerst* Kali, dann Ammoniak zusetzt, bis der durch das Kali erzeugte Niederschlag von Silberoxyd wieder aufgelöst ist, sich der eben beschriebenen völlig analog verhält (s. oben);

2) dafs der Niederschlag, den das Kali in der ammoniakalischen Lösung hervorbringt, nicht explodirt und sich dem Silberoxyd ähnlich verhält;

3) dafs die Lösung beim Verdunsten Silberoxyd absetzt.

Beim Auflösen von nicht ganz frischem Silberoxyd in Ammoniak bleibt gewöhnlich ein Rückstand, den schon

Gay-Lussac und Fischer (Kastner's Archiv IX S. 357) bemerkt haben). Gay-Lussac hielt diesen Rückstand für Knallsilber. Ein Rückstand der Art, den ich erhielt, hatte eine dunkelgraue Farbe, explodirte nicht, änderte sich auch nicht mit Chlorwasserstoffsäure, wurde durch Drücken mit einem Glasstabe leicht silberweifs und metallglänzend, und löste sich in Salpetersäure. Demnach ist dieser Rückstand weiter nichts als körnig pulveriges Silber, entstanden bei der Zersetzung des im Silberoxyd vorhandenen, durch Einflufs des Lichts gebildeten Silberoxyduls durch Ammoniak.

VIII. *Vorläufige Bemerkungen über Erscheinungen beim Aufsteigen von Gasblasen in, mit Flüssigkeiten gefüllten, cylindrischen Röhren; von Dr. F. Melde.*

Das Aufsteigen von Gasblasen in mit Flüssigkeiten gefüllten Röhren, sowie die hiermit analogen Erscheinungen, als: das Aufsteigen und Fallen von Flüssigkeitsblasen in anderen Flüssigkeiten, bieten bei aufmerksamerer Betrachtung hinlänglich Interesse, um zum Gegenstande einer ausführlicheren Untersuchung gemacht zu werden. Um so mehr dürfte diese letztere lohnend seyn, als die Erscheinungen, worauf ich im Folgenden vorläufig aufmerksam mache, trotzdem, dafs sie zu den alltäglichen gehören, vielleicht nur Wenigen bekannt sind, und als überhaupt, meines Wissens, seit dem Jahre 1828 über diesen Gegenstand keine Untersuchung bekannt geworden ist. Für den Concurs dieses Jahres stellte nämlich die Königl. Akademie zu Brüssel unter anderen auch die Aufgabe: *Assigner la forme et toutes les circonstances du mouvement d'un bulle d'air de grandeur finie, qui s'elève dans un liquide d'une densité uniforme.* Ob diese Aufgabe im Sinne der Akademie gelöst

wurde, ist mir bis jetzt nicht bekannt geworden. Sieht man davon ab, dafs die Blase in einer Röhre aufsteigen soll, deren Wände mehr oder weniger ihre Gestalt ändern, und nimmt an, dafs sie in einem weiten Gefäfse aufsteige, so würde eine theoretische Arbeit des russischen Capitains Theremin, welche in Crelle's Journal Bd. V, S. 93 und 374 unter dem Titel: »*Recherches sur la figure et le mouvement d'une bulle d'air, dans une liquide de densité constante*« erschien, als die vollständige Lösung obiger Aufgabe anzusehen seyn. Bei der Veröffentlichung einer ausführlicheren Untersuchung werde ich auf diese interessante Untersuchung Theremin's näher eingehen; für meinen gegenwärtigen Zweck, wo ich die Absicht habe: nur auf die Haupterscheinungen beim Aufsteigen von Blasen in mit Flüssigkeit gefüllten *Röhren* aufmerksam zu machen, hat dieselbe jedoch keine weitere Bedeutung.

Man nehme nun, um die Erscheinungen, worauf ich aufmerksam machen will, zu sehen, eine cylindrische Glasröhre, deren inneres Kaliber etwa 20 Millimeter beträgt, blase oder stopfe sie an einem Ende zu, und fülle sie dann bis oben hin mit Wasser an. Nun schaffe man etwas Wasser am offenen Ende weg, schliefse diefs mit dem Daumen oder auf irgend eine andere Weise ab, und kehre die Röhre in verticaler Lage um. Das Bläschen steigt hierbei in die Höhe; und, um seine Form genauer dem Gedächtnifs einzuprägen, kehre man die Röhre zum zweiten- oder öfterenmale um. Hierauf lasse man mehr Wasser aus, um ein gröfseres Bläschen zum Aufsteigen zu bringen, und merke sich genau diese zweite Form im Vergleich zur ersteren. So fortfahrend kann man zuletzt bei einer etwa 4 bis 5 Fufs langen Röhre Blasen bis zu einer innerhalb dieser Gränzen beliebigen Länge aufsteigen lassen, und ihre Formen genau beobachten. Man wird hierbei aber folgende, mit der wachsenden Gröfse der Blasen eintretende Aenderungen wahrnehmen, welche ich versucht habe in Fig. 9 Taf. III in natürlicher Gröfse möglichst getreu wiederzugeben: Ganz kleine Bläschen sind dem Anscheine nach rein kugelförmig

Fig. 9, *a* dann werden sie sphäroïdisch *b* und *c*, um hierauf Formen zu durchlaufen, wobei stets die obere Fläche der Blase stärker als die untere gewölbt ist, wobei aber aufserdem folgende Aenderungen eintreten. Auf Formen wie *d* und *e* folgt zunächst die Glockenform *f* und *g*; hierauf erkennt man deutlich, wie etwas über dem Fufse der Blase eine dieselbe ringsumschliefsende Einschnürung entsteht, *h*, über welcher sich, wenn die Blase gröfser geworden, noch eine zweite bildet, *i*. Bei diesen beiden Ringen über dem Fufse der Blase bleibt es nun; bei weiterem Wachsen bemerkt man aber, wie hierzu von *oben* her noch eine neue Ringbildung auftritt, indem sich nach und nach mehr und immer feinere Ringe über einander lagern, mehr nach dem Fufse hin wandern, und endlich mit dem unteren Ringsystem verschwinden. Alle diese Uebergänge wird die Fig. 9 von *k* bis *t* ziemlich naturgetreu wiedergeben.

So steht die Sache bei *vertical* gehaltener Röhre. Neigt man diese mehr und mehr, so treten eigenthümliche Uebergangsformen auf, die ich jedoch hier schon zu besprechen nicht die Absicht habe. Es sey nur bemerkt, dafs sie zur Erklärung der Ringbildung den möglichsten Aufschlufs geben.

Die mitgetheilten Bemerkungen gelten nicht in gleicher Weise unter anderen Umständen. Einmal ändert sich die Ringbildung mit dem inneren Kaliber der Röhre, und hört bei engen Röhren ganz auf; dann hat das specifische Gewicht der Flüssigkeit, worin die Blase aufsteigt, einen Einflufs; besonders aber ist es die Viscuosität der Flüssigkeit, die eine Aenderung in der Ringbildung hervorbringt, indem man z. B. bei einer und derselben Röhre Ringsysteme, welche bei Wasser oder Alkohol erzeugt werden, nach und nach ändern kann, wenn man die Röhre mit immer dickerer und dickerer Zuckerlösung anfüllt, bis endlich bei einer gewissen Concentration der letzteren die Ringbildung vollständig aufhört.

Marburg, den 6. October 1862.

IX. *Ueber die Krystallform des zweifach chromsauren Ammoniaks; von C. Rammelsberg.*

Brooke gab [1]) die Beschreibung und Messungen von Krystallen eines Salzes, bestehend aus Chromsäure und Ammoniak, welches für das zweifach saure Salz gehalten wurde, ohne dafs indessen über die Zusammensetzung etwas Näheres bekannt geworden wäre [2]).

Im Jahre 1859 erschien eine Abhandlung von A. Weifs in Wien [3]), enthaltend die Beschreibung und Messung zweier gleichfalls zwei- und eingliedriger Chromate des Ammoniaks; von dem einen ist die Zusammensetzung gar nicht angegeben, das andere wird als das Bichromat bezeichnet, und seine Identität mit dem von Brooke untersuchten dargethan. Bei dem Mangel einer chemischen Bestimmung blieb es indessen noch immer zweifelhaft, ob man es wirklich mit $Am\dddot{C}r^2$ zu thun habe.

Endlich hat vor Kurzem Schabus [4]) die Krystallform des analytisch untersuchten $\dot{A}m\dddot{C}r^2$ untersucht; es war das von Brooke beschriebene Salz.

Da Schabus der Untersuchungen von Weifs nicht erwähnt, und ich dasselbe Salz bereits vor längerer Zeit analysirt und gemessen, auch flächenreichere Krystalle angetroffen habe, erlaube ich mir, meine Resultate mitzutheilen. Zuvörderst will ich aber bemerken, dafs *die beiden Salze von Weifs ein und dasselbe sind*, nur im Habitus verschieden, was den Verfasser verleitet hat, ihnen eine verschiedene Stellung und ein verschiedenes Axensystem zu geben.

Die von mir beobachteten Krystalle sind Combinationen eines zwei- und eingliedrigen Octaëders 0,0' mit der Hexaïd-

1) *Ann. of Phil.* XXII, 287.
2) Siehe mein Handbuch der kryst. Chemie S. 189.
3) Sitzungsberichte d. K. Akad. d. Wiss. Bd. XXXVII.
4) Diese Ann. Bd. 116, S. 420.

fläche b, welche die rechten und linken Seitenecken, und mit der Hexaïdfläche c (basischen Endfläche), welche die Endecken abstumpft. Aufserdem finden sich die seitlichen Endkanten bc durch das zugehörige zweite Paar q, die vorderen und hinteren Endkanten durch die Einzelflächen des dritten Paares r und r' abgestumpft; und endlich bemerkt man ein stumpferes Octaëder, bestehend aus den Augitpaaren $\frac{o}{6}$ und $\frac{o'}{6}$.

$$o = a : b : c \qquad q = b : c : \infty a \qquad b = b : \infty a : \infty c$$
$$o' = a' : b : c \qquad r = a : c : \infty b \qquad c = c : \infty a : \infty b$$
$$\frac{o}{6} = a : b : \tfrac{1}{6} c \qquad r' = a' : c : \infty b$$
$$\frac{o'}{6} = a' : b : \tfrac{1}{6} c \qquad {}^{2}r' = a' : 2c : \infty b.$$

Das Axenverhältnifs und der spitze Winkel von a und $c = o$ sind:

$$a : b : c = 1{,}0271 : 1 : 1{,}7665$$
$$o = 86^{\circ}\ 18'$$

	Berechnet	Beobachtet				
		Rammelsberg	Schabus	Brooke	Weifs a	Weifs b[1]
$o:o$ (vord. Endk.)	= 98° 28′	98° 15′	98° 2′	98° 8′		
$o':o'$ (hint. Endk.)	= 95 16	95 30	94 55 [2]			
$o:o$ (seitl. Endk.)	= 99 22		99 45			
$o:o'$ (Seitk.)	=	*135 50	135 40	135 47		135° 40′
$q:q$ an c	= 59 8					
an b	= 120 52					
$q:c$	= 119 34	119 bis 120 ungef.			119° 34′	
b	= 150 26				150 14	
$c:r$	= 122 55	123 24	122 48,5	122 31	122 30	122 7
r'	= 117 23		117 44			
$r:r'$ an c	= 60 18					
an a	= 119 42					
$o:b$	= 130 46	130 22			130 52	
c	= 114 18	114 25	114 8,5	114 0	114 0	114 11
q	= 140 27		140 42			
r	= 139 14	139 15	139 2			138 40
$o':b$	=	*132 22			132 11	
c	=	*109 52	110 1,5	110 10	110 8	110 58

	Berechnet.	Rg.	Sch.	Br.	W. b.
$o' : q$	$= 138^\circ\ 55'$		$138^\circ\ 48'$ [3])		
r'	$= 137\ \ 38$				$137^\circ\ 27'$
$\frac{o}{6} : \frac{o}{6}$	$= 148\ \ 40$				
$\frac{o'}{6} : \frac{o'}{6}$	$= 147\ \ 56$				
$\frac{o}{6} : \frac{o'}{6}$	$= 149\ \ 18$				
$\frac{o}{6} : \frac{o'}{6}$	$= 44\ \ 50$				
$\frac{o}{6} : b$	$= 105\ \ 40$				
c	$= 157\ \ 51$				
o	$= 136\ \ 27$	135° ungef.			
$\frac{o'}{6} : b$	$= 106\ \ \ 2$				
c	$= 157\ \ 19$				
o'	$= 132\ \ 33$	132 ungef.			
${}^2r' : c$	$= 102\ \ 46$			$101^\circ\ 58'$	

1) *a* ist als chromsaures, *b* als doppelt chromsaures Ammoniak bezeichnet.

2) Wahrscheinlich durch einen Druckfehler steht a. a. O. 98° 55'.

3) A. a. O. sind die Neigungen $o : q$ und $o' : q$ umgekehrt angegeben.

Die Fläche $2r'$ ist allein von **Brooke** beobachtet worden.

Die ersten Anschüsse des Salzes gaben mir stets dünne tafelartige Krystalle durch Vorherrschen von *c*, oft ohne andere Flächen als *o*, *o'*, *c*, *r*. Ganz anders sahen die später durch freiwillige Verdunstung entstehenden, zum Theil fast zollgrofsen Krystalle aus, welche dicke Prismen darstellen, von zwei parallelen Flächen, einer breiteren und einer schmaleren, und zwei nicht parallelen, gebildet, und unter 109° 52' und 114° 18' gegen jene geneigt. Ihre Endigung bilden zwei ebenfalls nicht parallele Flächen, die aber mit den beiden parallelen Seitenflächen in eine Zone fallen und mit ihnen gleichfalls jene beiden Winkel machen. Diefs sind unsymmetrische Combinationen des Hauptoctaëders mit der Endfläche *c*, und oft ohne jede Spur anderer Flächen (Taf. III Fig. 10, 11). Das Bemerkenswerthe ist die Hemiedrie des zwei- und eingliedrigen Octaëders, da die *o*-Flächen ein Tetraëder bilden, dessen obere und untere Kante durch *c* abgestumpft wird. Aber nicht selten findet man auch die fehlenden Flächen, wenngleich als ganz schmale Abstumpfungsflächen, zu denen auch *b*, *q*, *r* und $\frac{o}{6}$ treten (Fig. 12, 13).

Das von **Weifs** beschriebene Salz (*b* der Messungen) war eine durch Ausdehnung der Verticalzone prismatische Combination von *c*, *r*, *o* mit untergeordneten *o'* und *r'*.

0,6335 Grm. des Salzes gaben 0,379 Chromoxyd = 0,499 Chromsäure; 2,6415 Grm., mit Natronlauge destillirt, lieferten 4,603 Ammoniumplatinchlorid, entsprechend 0,535 Ammoniumoxyd.

Stellt man diese Resultate mit den von **Meier** erhaltenen zusammen, welche die von **Schabus** beschriebenen Krystalle betreffen, so erhält man:

	Rammelsberg	Meier
Chromsäure	78,76	78,8 bis 80,2
Ammoniumoxyd	20,25	
	99,01	

Die nach der Formel

$$\dot{A}m\dddot{C}r^2$$

berechnete Zusammensetzung ist:

2 At.	Chromsäure	=	100 =	79,36
1 »	Ammoniumoxyd	=	26 =	20,64
			126	100

Es ist auffallend, dafs das zweifach chromsaure Ammoniak nicht die Form des zweifach chromsauren Kali hat, welches, den Untersuchungen von Schabus zufolge, *eingliedrig* ist. *Und dennoch sind beide Salze isomorph*, wie ich zu zeigen hoffe; sie sind es in derselben Weise, wie der gewöhnliche zwei- und eingliedrige Feldspath (Orthoklas) mit den eingliedrigen Feldspäthen, oder wie der gewöhnliche zwei- und eingliedrige Augit (Diopsid usw.) mit den eingliedrigen Augiten (Rhodonit, Babingtonit usw.), wie ich diefs früher nachgewiesen habe [1]). Es zeigt sich hier von neuem, dafs kleine Abweichungen von der Rechtwinkligkeit der beiden Axenebenen *ab* und *ac* und der *ac* und *bc* mit der gleichen Constitution der Verbindungen verträglich sind.

Man darf nur die Stellung der Krystalle des Kalisalzes, wie ich sie, den Beobachtungen von Schabus zufolge, angenommen habe [2]), insoweit verändern, dafs man die Axen *b* und *c* mit einander vertauscht, um die Formen beider Salze mit einander vergleichen zu können. Der Axenendpunkt *c* wird dann $= b$, und $b' = c$; und es ist:

	Kalisalz		Ammoniaksalz	
$a:b:c =$	1,0116 : 1 : 1,8145		= 1,0271 : 1 : 1,7665	
	$A = 81° 51'$	$\alpha = 82° 0'$	$A = 90°$	$\alpha = 90°$
	$B = 96\ 24$	$\beta = 96\ 13$	$B = 93\ 42'$	$\beta = 93\ 42'$
	$C = 91\ 45$	$\gamma = 90\ 51{,}5$	$C = 90$	$\gamma = 90$

1) Diese Ann. Bd. 103 S. 287.

2) S. mein Handbuch der kryst. Chemie S. 185 und: Die neuesten Forschungen in der kryst. Chemie S. 92.

	Kalisalz	Ammoniaksalz
Octaëderwinkel in den Kanten	*a c* = 99° 35'	*a c* = 98° 28'
	a'c = 94 8	*a'c* = 95 16
	b c = 101 47	*b c* = 99 22
	b'c = 94 54	
	a b = 137 56	*a b* = 135 50
	a b' = 136 17	
	c : *q* = 125 6	*c* : *q* = 119 34
	c : *q'* = 112 37,5	
	b : *q* = 153 2	*b* : *q* = 150 26
	b' : *q'* = 149 13,5	
an *b*	*q* : *q'* = 122 17	*q* : *q* = 120 52
	a : *r* = 152 14	*a* : *r* = 150 47
	a' : *r'* = 149 11	*a'* : *r'* = 148 55
	c : *r* = 124 10	*c* : *r* = 122 55
	c : *r'* = 114 26	*c* : *r'* = 117 23
an *a*	*r* : *r'* = 121 24	*r* : *r* = 119 42
	o' : *b'* = 127 8	*o* : *b* = 130 46
	o' : *c* = 110 43	*o* : *c* = 114 18
	o' : *q'* = 134 52	*o* : *q* = 140 27
	o' : *r* = 137 36	*o* : *r* = 139 14
	o''' : *b'* = 131 33	*o'* : *b* = 132 22
	o''' : *c* = 102 11	*o'* : *c* = 109 52
	o''' : *q'* = 136 40	*o'* : *q* = 138 55
	o''' : *r'* = 141 2	*o'* : *r'* = 137 38.

X. *Ueber die Zerlegung des Quecksilberiodids; von H. Rose.*

Vor einiger Zeit machte ich darauf aufmerksam, dafs es schwer sey, das Iod vom Quecksilber zu scheiden, um die Menge des letzteren dem Gewichte nach zu bestimmen. Es gelingt nicht auf trocknem Wege das rothe Iodid durch Alkalien und alkalische Erden, durch alkalische Schwefelmetalle oder durch Bleioxyd zu zersetzen; auch selbst gepulvertes Eisen bewirkt die Zersetzung nicht ganz vollständig, und nur durch Anwendung von metallischem Kupfer wurde endlich die richtige Menge des Quecksilbers erhalten [1]).

Die Zerlegung des rothen Quecksilberiodids auf trocknem Wege gelingt indessen sehr leicht und vollkommen durch Erhitzen desselben mit Cyankalium. Da das Cyankalium sehr leicht schmilzt, so reibt man es mit der doppelten Menge von wasserfreier Kalkerde zusammen, wodurch man ein ziemlich trocknes Pulver erhält.

Man mengt das Quecksilberiodid in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre, in welche man etwas Magnesit gelegt hat, mit acht bis zehn Theilen des Gemenges, bringt noch etwas von demselben hinein, zieht darauf das Ende der Glasröhre zu einer dünnen Röhre aus, biegt diese unter einem stumpfen Winkel, und legt eine kleine Vorlage mit Wasser vor. Wie immer bei diesen Versuchen erhitzt man zuerst die vordere Schicht, darauf das Gemenge mit Quecksilberiodid erst gelinde und dann stark und endlich den Magnesit, um durch die Kohlensäure das Quecksilber vollständig aus der Glasröhre zu vertreiben. Wenn man auch wasserfreie Materialien anwendet, so enthält das Cyankalium und die Kalkerde so viel Feuchtigkeit, dafs sich das Cyan des erzeugten Quecksilbercyanids in Ammoniak verwandelt; durch die Zersetzung des zugleich gebildeten

1) Pogg. Ann. Bd. 110, S. 545.

ameisensauren Salzes schwärzt sich das Gemenge, verliert aber die schwarze Farbe, wenn darauf die Kohlensäure die ausgeschiedene Kohle zu Kohlenoxyd oxydirt. Es bildet sich deshalb gar kein Paracyan.

Man erhält auf diese Weise sehr genaue Resultate, und der Versuch ist in sehr kurzer Zeit beendet. Aus 1,7977 Grm. rothem Iodid erhielt Hr. Olshausen 0,7956 Grm. Quecksilber oder 44,25 Proc. Der Berechnung nach sind im Quecksilberiodid 44,12 Proc. Quecksilber enthalten [1]).

Das Cyankalium zersetzt auf ähnliche Weise auch die übrigen Quecksilberverbindungen. Es ist indessen zu bemerken, dafs aufser den Quecksilberoxydverbindungen vorzugsweise nur Iod- und Schwefelquecksilber durchs Erhitzen mit Cyankalium in einem Glaskölbchen vollständig zersetzt werden, während diefs beim Chlor- und Bromquecksilber (wie durch kohlensaure Alkalien) nur theilweise der Fall ist. Werden diese aber in einer Glasröhre auf dieselbe Weise wie das Iodid mit einem Gemenge von Cyankalium und Kalkerde erhitzt, so findet eine vollständige Zersetzung gerade eben so wie durch Natronkalk oder durch kohlensaure Alkalien statt. Hr. Olshausen erhielt durch Behandlung von 3,2402 Grm. Quecksilberchlorid mit Cyankalium 2,3915 Grm. metallisches Quecksilber oder 73,81 Proc., also fast gerade die berechnete Menge, welche 73,84 Proc. beträgt.

Nach Carius kann das Quecksilberiodid auf die Weise vollständig zerlegt werden, dafs man es in einer nicht zu sauren Flüssigkeit mit überschüssigem salpetersaurem Silberoxyd digerirt, wodurch das Iod vollständig als Iodsilber abgeschieden wird, während alles Quecksilber in Lösung geht [2]). Die Zersetzung ist indessen nicht eine so vollkommene, dafs man mit Sicherheit darauf eine quantitative Bestimmung gründen kann; man erhält nicht die richtige Menge des Iodsilbers, weil dasselbe eben so wie auch

1) Durch sehr langes Aufbewahren verliert das Quecksilberiodid etwas Iod, und enthält dann gröfsere oder kleinere Mengen von Iodür.

2) Annal. der Chemie und Pharmac. Bd. 116, S. 26.

Quecksilberiodid in geringer Menge im salpetersauren Quecksilberoxyd löslich ist. Hr. Finkener erwärmte 1,5878 Grm. Quecksilberiodid mit der $1\frac{1}{2}$ fachen Menge des zur Zersetzung nothwendigen salpetersauren Silberoxyds, und mit etwas verdünnter Salpetersäure 2 bis 3 Stunden hindurch, gofs die Flüssigkeit darauf von der etwas zusammengebackenen Masse ab, zerdrückte dieselbe, und behandelte sie von Neuem mit salpetersaurem Silberoxyd und verdünnter Salpetersäure, gofs ab, erwärmte den Rückstand mit verdünnter Salpetersäure und fügte darauf Wasser hinzu. Es wurden 1,6072 Grm. bei 110° getrockneten Iodsilbers erhalten. Als dasselbe in einer gewogenen Glasröhre bis zum Schmelzen erhitzt wurde, konnten kleine Spuren von Quecksilber und Wasser daraus verflüchtigt werden, es enthielt also noch eine sehr geringe Menge von salpetersaurem Quecksilberoxyd; es wog darauf 1,6042 Grm. — Die vom Iodsilber getrennte Flüssigkeit liefs mit Kalihydrat fast neutralisirt, einen gelblichen Niederschlag fallen; er wog 0,0340 Grm. und bestand aus Iodsilber und salpetersaurem Quecksilberoxyd; nach dem Schmelzen wog er nur 0,0070 Grm. Aus der Lösung wurde darauf das Quecksilberoxyd und das überschüssige Silberoxyd durch Schwefelwasserstoffgas entfernt, und letzteres darauf vermittelst salpetrichtsauren Alkalis zerstört. Es wurde dadurch etwas Iod frei, welches durch Hinzufügung von etwas schweflichter Säure in Iodwasserstoffsäure verwandelt und als Iodsilber gefällt wurde, welches nach dem Schmelzen 0,0173 Grm. wog. In den erhaltenen Mengen des Iodsilbers sind 0,8667, 0,0038 und 0,0092 Grm. im Ganzen also 0,8797 Grm. Iod enthalten; es sind diefs 55,44 Proc. Iod; der Berechnung nach sind im rothen Quecksilberiodid 55,88 Proc.

Das rothe Quecksilberiodid kann durchs Erhitzen mit einer Lösung von Zinnchlorür zu metallischem Quecksilber reducirt werden; die Reduction geschieht indessen langsam und auch wohl nicht ganz vollständig. Fügt man indessen zum Zinnchlorür eine nicht zu geringe Menge von Chlorwasserstoffsäure, so ist auch durch ein Uebermaafs von Zinnchlo-

rür, und durch längeres Erhitzen keine Reduction möglich; das rothe Iodid wird durchs Erhitzen gelb. Uebersättigt man indessen die saure Flüssigkeit durch Kalihydrat und erhitzt, so erfolgt die Reduction.

Auch eine Lösung von Iodkalium verhindert die Reduction des Quecksilberiodids durch Zinnchlorür, wenn auch das Ganze längere Zeit erhitzt wird. Das Iodid löst sich gemeinschaftlich mit dem Chlorür im Iodkalium zu einer gelbgefärbten Flüssigkeit auf. Aber auch in diesem Falle erfolgt eine Reduction des Quecksilberiodids zu Metall, wenn Kalihydrat hinzugefügt wird.

Das Quecksilberiodid läfst sich, wenn man es mit Wasser übergiefst, durch metallisches Zink zersetzen. Nach einigen Stunden ist die Zerlegung vollständig. Man erhält eine farblose Lösung von Iodzink. Bei Gegenwart von Chlorwasserstoff und von verdünnter Schwefelsäure färbt sich die Lösung durch Zersetzung der erzeugten Iodwasserstoffsäure an der Luft nach einiger Zeit gelb; durch Salpetersäure geschieht diefs schnell.

XI. *Die Dalton'sche Dampftheorie und ihre Anwendung auf den Wasserdampf der Atmosphäre.*

(Auszug aus einem Schreiben von Prof. Lamont an Hrn. Prof. Kämtz in Dorpat d. d. München den 28 August 1862.)

Sie werden, wie ich glaube, mit mir darin übereinstimmen, dafs wir jetzt in der Meteorologie an dem Punkte angekommen sind, wo es unbedingt nothwendig wird, auf unzweideutige Weise zu entscheiden, in welchem Verhältnisse der in der Atmosphäre vorhandene Wasserdampf zu der Atmosphäre selbst stehe. Bildet der Wasserdampf eine von der Luft unabhängige Atmosphäre für sich, oder ist er blofs

mechanisch mit der Luft gemischt, so dafs er als ein in keiner chemischen Verwandtschaft zu der Luft stehendes Gas das Volumen und das Gewicht der Atmosphäre vermehrt?

Von den vielen wichtigen Fragen, welche sich auf die Aenderungen des Barometers beziehen, kann keine gründlich erörtert werden, ohne dafs man vorher hierüber ins Klare kommt. Zugleich handelt es sich hier um ein wichtiges Problem der allgemeinen Physik, wo ebenfalls die gegenseitigen Beziehungen von Luft und Dampf noch keineswegs mit der nöthigen Sicherheit bisher ermittelt worden sind. Eine Untersuchung, welche ich in dieser Richtung angestellt habe, hat nun zu einem, wie mir scheint, entscheidenden Resultate geführt, und ich glaube Ihnen um so mehr darüber Mittheilung machen zu müssen, als das erlangte Resultat mit den allgemein herrschenden Ansichten der Physiker und Meteorologen im Widerspruche steht, und auf die Nothwendigkeit führt, die Grundsätze, welche bisher hinsichtlich des Wasserdampfes allgemeine Geltung gehabt haben, theilweise durch neue zu ersetzen.

Des Zusammenhanges wegen wird es vor Allem nothwendig seyn, dafs ich mit wenigen Worten den Entwickelungsgang der Lehre vom Dampfdrucke andeute.

Als Begründer der Lehre vom Verhalten des Wasserdampfes haben wir Dalton zu betrachten, der so umfassende und gründliche Versuche angestellt hat, dafs durch die Arbeiten späterer Forscher nichts Wesentliches hinzugefügt worden ist. Wenn man die *Versuche* Dalton's genau durchgeht, so wird man daraus hauptsächlich folgende Ergebnisse ableiten können:

1) Im luftleeren Raume verdampft das Wasser nur so lange, bis der Dampf eine bestimmte von der Temperatur abhängige Expansivkraft erlangt hat, so dafs in jedem mit Dampf gesättigten luftleeren Raume einer bestimmten Temperatur ein bestimmter Dampfdruck entspricht.

2) Im lufterfüllten Raume verdampft ebenso viel Wasser wie im luftleeren Raume, und das Verhältnifs zwi-

schen Temperatur und Expansivkraft bleibt sich ganz gleich, ob Luft in demselben Raume sich befinde oder nicht.

3) Die Verdampfung des Wassers geht im luftleeren Raume schnell, im lufterfüllten Raume aber *sehr langsam* vor sich, und selbst da, wo sie durch stärkere Luftbewegung befördert wird, nimmt sie noch immer beträchtliche Zeit in Anspruch.

In solcher Weise wird durch Dalton's Versuche die Entwickelung und Spannung des Wasserdampfes im luftleeren und lufterfüllten Raume bestimmt: was die *gegenseitigen Beziehungen* zwischen Dampf und Luft, wenn sie gleichzeitig in demselben Raume vorhanden sind, betrifft, so geben die Versuche darüber gar keine Auskunft, und diese Lücke hat Dalton in der Weise ausgefüllt, dafs er dem zweiten oben angeführten Satze die Auslegung gab, als sey zwischen Dampf und Luft *gar keine gegenseitige Beziehung vorhanden*, und als beständen sie neben einander, ohne irgend eine mechanische Einwirkung auf einander auszuüben. Es ist sonderbar, dafs die Physiker unbedenklich diesen so wichtigen und folgereichen Lehrsatz allgemein angenommen haben, ohne zu beachten, dafs er nur eine *mögliche*, nicht aber eine *nothwendige* Folgerung der Versuche bildet. Nicht minder sonderbar ist es, dafs die Meteorologen die von Dalton gemachte Anwendung auf den Wasserdampf der Atmosphäre gelten liefsen, und eine von der Luft unabhängige und für sich allein im Gleichgewichte stehende Dampfatmosphäre annahmen, ungeachtet der dritte oben angeführte Satz eigentlich ausspricht, dafs zwar immer ein normales Verhältnifs angestrebt wird und im Herstellen begriffen ist, aber nie erreicht wird, weil bei den beständig eintretenden Aenderungen zu einer Ausgleichung die erforderliche Zeit gar nicht vorhanden ist.

Von Zeit zu Zeit sind übrigens gegen das Vorhandenseyn einer für sich bestehenden Dampfatmosphäre Einwendungen vorgebracht worden. Bessel hat (Astron. Nachrichten No. 236) den Umstand hervorgehoben, dafs bei ei-

ner solchen Dampfatmosphäre die Expansivkraft der über einander gelagerten Schichten *nach bestimmtem Verhältnisse abnehmen müsse*, dieses Verhältnifs aber verschiedenen Beobachtungen zufolge in der Wirklichkeit nicht vorhanden sey; seine Argumente scheinen jedoch — wohl hauptsächlich wegen des Mangels an hinlänglichen Beobachtungsdaten — keinen Eindruck hervorgebracht zu haben; ebenso wenig Beachtung fanden die Versuche von Broun in Makerstoun (*Report to Sir Th. Brisbane*) und Jelinek in Prag (Denkschriften der Wiener Akad., math. naturwiss. Classe, II. Bd.), welche durch Versuche nachgewiesen haben, dafs an verschiedenen ganz nahe an einander gelegenen Localitäten, wo *gleicher* Barometerstand beobachtet wird, der Dunstdruck *sehr verschieden* sich zeigen kann. Einer der eifrigsten Gegner der Dalton'schen Theorie war Espy, der (besonders in seinem *Second Report on Meteorology*) mit vielem Scharfsinne die Mängel derselben aufdeckte, ohne jedoch einen eigentlichen Gegenbeweis zu liefern. Den ersten *Beweis* von der Unrichtigkeit der Theorie glaube ich (Denkschriften der Münchener Akad., math. phys. Classe, Bd. VIII) im Jahre 1857 hergestellt zu haben, indem ich durch vieljährige Beobachtungen zeigte, dafs bei geringem Dunstdrucke das Barometer im Mittel ebenso hoch steht, als bei hohem Dunstdrucke; zugleich gab ich einen leicht auszuführenden Versuch an, wo, im Widerspruche mit der Dalton'schen Theorie, eine Dampfmasse und eine Luftmasse, mit einander in Communication stehend, sich gegenseitig das Gleichgewicht halten, ohne dafs der Dampf in die Luft, oder die Luft in den Dampf eindringt. In Folge dessen stellte ich den Satz auf, dafs der Dampf auf die Luft und die Luft auf den Dampf einen Druck ausübe, und die Atmosphäre als ein Gemisch von feuchteren und trockneren Luftmassen zu betrachten sey. Einen zweiten sehr gründlichen Beweis gegen die Zulässigkeit der Dalton'schen Theorie lieferte Strachey in einem Vortrage, den er vor der *Royal Society* in London im Jahre 1861 hielt. Ausgehend von Betrachtungen, welche im Grunde

mit den von Bessel entwickelten gleichbedeutend sind, gab er eine Zusammenstellung der Beobachtungsresultate, welche auf hohen Bergen und bei Luftballonexpeditionen erlangt worden waren, und zeigte, dafs sie mit der Annahme einer für sich bestehenden Dampfatmosphäre unvereinbar sind. Um nur einen Punkt hervorzuheben kann hier erwähnt werden, dafs die Beobachtungen von Welsh, der im Ballon 23000 Fufs sich erhob, uns in den Stand setzen, den Druck zu *berechnen*, den der in der Atmosphäre enthaltene Dampf an der Erdoberfläche ausüben *sollte*, das auf solche Weise gefundene Resultat aber nur den *vierten Theil* beträgt von dem wirklich durch das Psychrometer angegebenen Drucke. Nach der Klarheit der Beweisführung und der grofsen Uebereinstimmung sämmtlicher Beobachtungsresultate hätte man glauben sollen, dafs hiemit eine endgültige Entscheidung gewonnen sey; gleichwohl finden wir noch in neuester Zeit den »Druck der trockenen Luft« und den »Druck der Dampfatmosphäre« von einander getrennt wie zuvor. Es giebt, glaube ich, kein Mittel die eingewurzelten Vorstellungen, bei denen man stets auf die *»Dalton'schen Gesetze«* sich beruft, zu beseitigen als *die directe Nachweisung, dafs die Dalton'schen Gesetze selbst eine wesentliche Unrichtigkeit enthalten.*

In dieser Absicht habe ich die Eingangs erwähnte Versuchsreihe vor Kurzem unternommen. Zunächst überzeugte ich mich, wie äufserst langsam der Dampf in der Luft sich von einem Theile des Raumes auf einen anderen ausbreitet, wenn man, ohne die Communication aufzuheben, die freie Circulation der Luft hemmt. Die Circulation der Luft ist es hauptsächlich, welche den Dampf von der verdunstenden Oberfläche fortträgt, und den bereits verbreiteten Dampf zum Chlorkalk behufs der Absorption hinführt: man sollte fast glauben, dafs die *einzelnen Luftmolecüle* an die Wasserfläche kommen müfsten um sich da ihre Feuchtigkeit zu holen, und an den Chlorkalk um ihre Feuchtigkeit abzugeben; die eigene Expansivkraft des Dampfes ist bei der Verbreitung desselben in der Luft jedenfalls von geringer Be-

deutung. Wenn man demnach eine verschlossene mit Luft gefüllte Röhre *ABCD* (Taf. III Fig. 14) hat, und eine kleine Quantität Wasser etwa durch eine Oefnung bei *A*, die dann gleich zugemacht wird, auf den Boden *AB* bringt, so fängt das Wasser an allmählig zu verdampfen, und der Dampf erhebt sich nach Verlauf einer bestimmten Zeit bis *ab*. Wie wird alsdann der Druck auf den inneren Wänden der Röhre vertheilt seyn?

Wenn, wie ich durch das oben erwähnte Experiment zu beweisen gesucht habe, der Dampf und die Luft gegenseitigen Druck auf einander ausüben, so wirken die Expansivkräfte der Luft und des Dampfes zusammen, so dafs ihre *Summe* auf alle Punkte der inneren Wand drückt, und wenn man den Druck des Dampfes für sich ausscheiden will, so ist er ebenso grofs als wenn die vorhandene Dampfmasse im ganzen Raume *ABCD* gleichmäfsig vertheilt wäre. Ganz anders wird der Erfolg ausfallen, wenn die von Dalton aufgestellte und allgemein von den Physikern angenommene Ansicht begründet ist; denn da dieser Ansicht zufolge der Dampf in den Zwischenräumen der Luftmolecüle sich verbreitet, *ohne auf die Molecüle selbst irgend eine mechanische Wirkung auszuüben*, so kann unter den oben bezeichneten Umständen gar kein Druck auf die innere Wand durch die Expansivkraft des Dampfes entstehen, und es kommt erst dann ein Druck zu Stande, wenn der Dampf die obere Begränzfläche *CD* erreicht.

Der hier angedeutete Zustand ist nur ein *vorübergehender*; ein ähnlicher Zustand kann jedoch *permanent* hergestellt werden dadurch, dafs man im unteren Raume *ABab* eine höhere, im oberen Raume *abCD* eine tiefere Temperatur erhält. Bezeichnet man den unteren Raum mit V, den oberen mit V', die untere Temperatur mit t, die obere mit t' und die entsprechenden Expansivkräfte des Dunstes mit $f(t)$ und $f(t')$, dann die Expansivkräfte der eingeschlossenen Luftmassen mit $k(1+\alpha t)$ und $k(1+\alpha t')$, so hat man nach der von mir vertretenen Hypothese die Expansivkraft der Mischung

$$= \frac{V}{V+V'}[k(1+\alpha t)+f(t)] + \frac{V'}{V+V'}[k(1+\alpha t')+f(t')]$$
$$= k + \frac{k\alpha}{V+V'}(Vt+V't') + \frac{1}{V+V'}[Vf(t)+V'f(t')]$$

während nach der Dalton'schen Theorie die Expansivkraft blofs

$$k + \frac{k\alpha}{V+V'}(Vt+V't') + f(t')$$

betragen wird, indem der mit der Kraft $f(t)-f(t')$ in den Raum *abCD* übergehende Dampf sogleich sich condensiren mufs. Daraus folgt unmittelbar, dafs wenn die Temperatur t' des oberen Raumes constant bleibt, die Temperatur des unteren Raumes aber allmählig zunimmt, der Druck auf die obere Gränzfläche *CD* nach der Dalton'schen Theorie nur durch die Expansion der Luft, nicht aber durch den neu sich entwickelnden Dampf vermehrt wird, während nach meiner Annahme aufser der Wirkung, welche durch die Expansion der Luft zu Stande kommt, eine sehr bedeutende Vermehrung des Druckes durch den neu gebildeten Dampf entsteht. Da sich die hier bezeichneten Bedingungen praktisch ausführen lassen, so haben wir ein einfaches und sicheres Mittel, um über die Richtigkeit der Dalton'schen Theorie eine Entscheidung zu erhalten, und es handelt sich nur darum eine zweckmäfsige Einrichtung des Experiments zu treffen. Ich habe folgende Einrichtung gewählt. Eine Glasröhre, gebogen in der (Taf. III Fig. 15) dargestellten Form, war am einen Ende mit einer Kugel *K* versehen, am anderen Ende bei *e* offen, und enthielt im geraden Theile *de* einen Quecksilbertropfen *q*. Der gekrümmte Theil *ckd* der Röhre tauchte in ein mit kaltem Wasser gefülltes Gefäfs *BB*; in das Gefäfs *AA*, wo sich die Kugel *K* befand, konnte abwechselnd kaltes und warmes Wasser gebracht werden. Zuerst wurde die Kugel *K* mit trockener Luft gefüllt, und der Versuch ergab, dafs, wenn die Temperatur von 15°,7 bis 41°,8 zunahm, der Quecksilbertropfen um 11,47 Par. Zoll vorwärts sich bewegte. Während dieses Versuches stand das im Gefäfse *BB*

befindliche Thermometer auf 12°. Darauf wurde durch Abbrechen der feinen Spitze *a* die Kugel geöffnet, etwas Wasser hineingebracht und dann die Spitze wieder zugeschmolzen. Es wurde nun neuerdings kaltes und warmes Wasser in das Gefäfs *AA* gebracht, während die Temperatur des Rohres unverändert blieb, und dabei hätte nach Dalton's Theorie eine Temperaturerhöhung von 15°,7 bis 41°,8, wenn der Dampf *in* dem Rohre nicht bis zum Quecksilbertropfen vorgedrungen war, letzteren wieder um 11,41 Zoll, und wenn der Dampf vorgedrungen war höchstens um $\frac{1}{58}$ weiter fortbewegen sollen: anstatt dessen betrug in der Wirklichkeit die Bewegung nahe das Doppelte. Die genaue Messung ergab, dafs, wenn die Temperatur von 15°,7 auf 30°,9 erhöht wurde, schon die 11,47 Zoll zurückgelegt waren.

Ein zweites Glasrohr, in ähnlicher Weise geformt und mit kleinerer Kugel, gab, so lange nur trockene Luft in der Kugel sich befand, für eine Temperaturerhöhung von 14°,4 auf 44°,24 eine Bewegung des Quecksilbertropfens von 12,86 Par. Zoll, und nachdem eine kleine Quantität Wasser in die Kugel gebracht worden war, bewegte sich der Quecksilbertropfen um die eben erwähnte Gröfse, wenn die Temperatur von 14°,4 auf 31°,1 stieg. Da vermuthet werden durfte, dafs der Dampf nach längerer Zeit in der Röhre bis zum Quecksilbertropfen vordringen und dann einen verschiedenen Erfolg hervorbringen könne, so wurde die Kugel eine ganze Stunde im warmen Wasser gelassen; der Stand des Quecksilbertropfens blieb aber unverändert. Auch konnte nach Vollendung des Versuches weder in der ersten noch in der zweiten Röhre eine Spur von Niederschlag zwischen *c* und *d* wahrgenommen werden, so dafs wahrscheinlich der Dampf in die Röhren entweder gar nicht, oder nur bis auf eine kleine Strecke eingedrungen war. In dieser Voraussetzung würde die Beobachtung fordern, dafs die Zunahme der Expansivkraft der trockenen Luft von 15°,7 bis 41°,8 ebenso grofs sey als die Zunahme der Expansivkraft der Luft und des Wasserdampfes von 15°,7 bis

30°,9, und diefs trifft auch genau zu, denn die erstere Zunahme berechnet sich auf 0°,119, und die letztere beträgt

für die Luft . . .	0,070
für den Dampf . .	0,048
also zusammen	0,118

Im zweiten Experimente hat man die Zunahme der Expansivkraft

für trockene Luft von 14°,4 bis 44°,24 . . 0,136

dann

für Luft von 14°,4 bis 31°,1 . .	0,076
für Dampf von 14°,4 bis 31°,1 . .	0,052
also zusammen	0,128

wenig von der vorhergehenden Zahl abweichend.

Um noch gröfsere Sicherheit zu erhalten, modificirte ich den Versuch in folgender Weise. Der Glasröhre gab ich die Form Fig. 16 Taf. III, die darin von der früheren sich unterscheidet, dafs bei *k* eine Kugel von ungefähr derselben Gröfse wie die Kugel *K* angeblasen ist; aufserdem wurde das Gefäfs *BB* mit zerstofsenem Eise und Wasser angefüllt, so dafs die Temperatur constant auf +0°,2 erhalten wurde. Die Resultate waren wie folgt:

1) wie die Röhre mit trockener Luft gefüllt war, so bewegte sich bei einer Temperaturerhöhung von 12°,7 auf 49°,2 der Quecksilbertropfen um 11°,38 Par. Zoll,
2) als etwas Wasser in die Kugel *A* gebracht wurde, bewegte sich der Quecksilbertropfen wieder um 11,38 Par. Zoll, wenn die Temperatur von 12°,7 auf 35°,3 stieg.

Berechnet man die Zunahme der Expansivkraft wie oben, so hat man:

für trockene Luft bei einem Steigen der Temperatur von 12°,7 auf 49°,2 0,174

für Luft und Dampf zugleich bei einem Steigen der Temperatur von 12°,7 bis 35°,3, und zwar

für Luft	0,103
für Dampf . . .	0,082
zusammen	0,185

Dieses Resultat ist etwas gröfser als das für trockene Luft erhaltene, und es möchte daraus vermuthet werden, dafs etwas Dampf von der Kugel *K* nach *k* gelangt seyn müsse; indessen kann die Quantität nur sehr gering gewesen seyn, denn wenn das Gefäfs *AA* Wasser von constanter Temperatur (13°) enthielt und in das Gefäfs *BB* abwechselnd kaltes und warmes Wasser gebracht wurde, so war, um den Quecksilbertropfen 7,80 Par. Zoll zu bewegen, ein Steigen der Temperatur erforderlich wie folgt:

vor den obigen Versuchen . .	von 13°,5 bis 47°,0
nach den obigen Versuchen . .	von 13°,5 bis 45°,8
und nachdem die Kugel *K* hierauf noch 2 Stunden im Wasser von 35 bis 40° gestanden hatte . .	von 13°,5 bis 44°,6

Aus letzterer Bestimmung ist zu entnehmen, dafs, ungeachtet so lange Zeit hindurch in der Kugel *K* ein bedeutender Dampfdruck fortwährend erhalten wurde, dennoch in die Kugel *k* nicht so viel Dampf gelangt war, als nöthig gewesen wäre, um den Raum bei einer Temperatur von 0° zu sättigen, obwohl die Oeffnung des Rohres 1,1 Par. Linien Durchmesser hatte.

Aus diesen Versuchen geht unwiderlegbar hervor, dafs die Dalton'sche Theorie, insofern sie die Luft und den Dampf als von einander unabhängig in demselben Raume bestehend voraussetzt, völlig unbegründet ist, vielmehr *die Luft auf den Dampf und der Dampf auf die Luft einen Druck ausübt.* Dieser Ausdrucksweise bediene ich mich hier nur um den *Erfolg* darzustellen: ich hoffe bei einer anderen Gelegenheit zeigen zu können, dafs man die Feuchtigkeit als den Luftmolecülen adhärirend betrachten müsse, und dafs durch eine naturgemäfse Hypothese über die Expansion trockener und feuchter Luftmolecüle die Erscheinungen einfach erklärt werden können.

Will man die im Vorhergehenden entwickelten Lehrsätze auf die Verhältnisse des Wasserdampfes in der Atmosphäre anwenden, so geht vor allem daraus hervor, dafs, da die Verbreitung des Dampfes in der Luft nur sehr lang-

sam zu Stande kommt, und an verschiedenen Orten je nach der Wärme und der Gröfse der offenliegenden Wasserflächen sehr verschiedene Dampfmengen in die Luft übergehen, bezüglich auf die Feuchtigkeit der Luft streng genommen keine gesetzmäfsigen Verhältnisse bestehen. Allerdings bewirken die beständig vorhandenen Luftströmungen eine Durchmischung der trockneren und feuchteren Luftmassen, aber nicht in regelmäfsiger Weise, und deshalb besteht zwischen der Feuchtigkeit in verschiedenen Punkten des Raumes kein strenges Abhängigkeitsverhältnifs. Insbesondere erscheint die Vorstellung einer für sich bestehenden Dampfatmosphäre als unzulässig, und die Angaben des Psychrometers können nur mehr als Ausdruck der *localen Feuchtigkeit* betrachtet werden.

XII. *Ueber die Lichterscheinungen bei der Entladung der Leydener Batterie, wenn sie in einem rotirenden Spiegel betrachtet werden; von A. Paalzow.*

Bei meinen Untersuchungen über die Entladungsart der Leydener Batterie habe ich nach den Lichterscheinungen in verdünnten Gasen und nach der Ablenkung, welche die leuchtenden elektrischen Gastheilchen durch einen Elektromagnet erfahren, die Bedingungen angegeben (Pogg. CXII, S. 579) unter denen eine einfache oder alternirende Entladung eintritt.

Da die Annahme der alternirenden Entladungsart einigen Physikern nicht nothwendig erscheint, um die angeführten Lichterscheinungen zu erklären; andere der Meinung sind, dafs in den verdünnten Gasen der Geisler'schen Röhren ein anderer Vorgang stattfinden könnte als in der atmosphärischen Luft von gewöhnlicher Dichtigkeit, so hielt ich es für nothwendig die Lichterscheinungen nach

der Methode von Feddersen (Pogg. Ann. CXVI, S. 137) in einem rotirenden Hohlspiegel zu betrachten, der von den leuchtenden Gastheilchen auf einer matten Glastafel ein objectives Bild entwirft.

Es hat sich nun gezeigt, dafs diejenigen Lichterscheinungen, welche von mir als Kennzeichen einer alternirenden Entladung angegeben sind, auch durch den rotirenden Spiegel als solche nachgewiesen werden. Beobachtet man z. B. dafs in einer Geifsler'schen Röhre an beiden Drähten am positiven und am negativen das charakteristische blaue Licht erscheint wie es Fig. 1 Taf. V [1]) darstellt, so zeigt die Fig. 2 wie bei rotirendem Spiegel das Bild auf der matten Glastafel beschaffen ist.

Man sieht zwei getrennte leuchtende Felder, das eine dem unteren Drahte entsprechend, das zweite dem oberen. Bei der Annahme alternirender Entladungen erklärt sich die Erscheinung leicht durch die Erfahrung, dafs bei einer einfachen Entladung der positive Draht nur an der Spitze leuchtet, der negative aber auf seiner ganzen Länge, so dafs beim rotirenden Spiegel dann nur ein Lichtfeld gesehen wird, also in Figur 2 nur das linke. Hier nun lehrt der rotirende Spiegel, dafs erst der untere Draht leuchtet, d. h. dafs der positive Strom vom oberen Drahte zum unteren ging, dafs dann einige Momente später der obere Draht leuchtet, d. h. dafs der positive Strom vom unteren zum oberen Drahte verlief. Die Batterie entlud sich also in zwei Partialentladungen von entgegengesetzter Richtung. Die Trennung der beiden Lichtfelder und ihre verschiedene Lage zeigen, wie mir scheint unwiderleglich, dafs das Erscheinen des sogenannten negativen Lichts am positiven Drahte ein sicheres Kennzeichen einer alternirenden Entladung ist.

Wenn ferner in den Geifsler'schen Röhren bei den Entladungen der Leydner Batterie nicht mehr das geschichtete Licht und nicht mehr das charakteristische blaue Licht am negativen Draht auftritt, sondern wenn weifses Licht

1) Die dem nächsten Hefte beigegeben wird.

an beiden Drähten und in der Mitte der Röhre erscheint, habe ich behauptet, dafs die Entladung der Batterie in alternirenden Partialentladungen vor sich geht. Die Lichterscheinung in der Röhre bei ruhendem Spiegel zeigt die Fig. 3 Taf. V, bei rotirendem die Fig. 4. Auch jetzt sieht man durch dunkle Räume getrennte Lichtstreifen, und wiederum an verschiedenen Stellen, indem der erste Streifen von der Spitze des positiven bis zum Ende des negativen Drahtes geht, der zweite von der Spitze des negativen bis zum Ende des positiven, der dritte wieder ebenso wie der erste und ebenso der fünfte und alle übrigen ungeraden, während der vierte Streifen und alle geraden die Lage des zweiten haben. Erinnert man sich nun wieder der Erfahrung, dafs bei einer einfachen Entladung das Licht von der Spitze des positiven Drahtes ausgeht und den negativen ganz überdeckt, so folgt auch aus dieser Beobachtung, dafs unter gewissen Bedingungen die Entladung einer Batterie in alternirenden Partialentladungen erfolgt. Es scheint mir, dafs man auf diese Weise den Unterschied *der Richtung* so evident nachweisen kann, dafs die Beobachtungen von Feddersen am Funken in der atmosphärischen Luft und seine Deutung derselben ihre volle Bestätigung erfahren.

Die Beobachtungen der angeführten Lichterscheinungen im rotirenden Spiegel waren noch in anderer Beziehung interessant, sie zeigten nämlich, dafs bei den Entladungen der Leydener Batterie zwei Arten vorkommen, die sich in vielen Kennzeichen, besonders aber durch die Dauer, unterscheiden. Während nämlich die Entladungen, welche Figur 3 und 4 zeigt, wenn sie getrennt werden sollen, wohl 200 bis 300 Umdrehungen des Spiegels in der Sekunde erfordern, so mufs bei der Trennung der Lichterscheinung Fig. 1 in der von Fig. 2 der Spiegel sehr viel langsamer gedreht werden. Diese Entladungen von langer und kurzer Dauer kommen bei demselben Widerstande vor und hängen nur von der Elektricitätsmenge und Dichtigkeit ab. Ich glaubte zuerst, sie seyen nur bei spiralförmig gewunde-

nen langen dünnen Drähten vorhanden, ich habe aber gefunden, dafs sich dieser durchgreifende Unterschied bei allen möglichen Widerständen zeigt.

Bei Entladungen von langer Dauer tritt Schichtung des Lichts auf, am negativen Pol zeigt sich das charakteristische blaue Licht, der die Lichterscheinung begleitende Ton ist ganz schwach. Es treten grofse positive und negative Rückstände der Leydener Batterie auf. Leider sind diese Entladungen so schwach, dafs sie in den gewöhnlichen Luftthermometern keine Erwärmung hervorbringen, so dafs auch nicht einmal angenähert ihre Wirkung sich nach diesem Kennzeichen mit der der Entladungen von kurzer Dauer vergleichen und nach der Riefs'schen Wärmeformel berechnen läfst.

Bei den Entladungen von kurzer Dauer hört die Schichtung des Lichts auf, ebenso gewöhnlich das negative Licht; der den Funken begleitende Schall ist stark.

Wenn nun die gewöhnlichen Inductorien das geschichtete Licht und das negative Licht so ausgeprägt zeigen, so verdanken sie diese Wirkung ihrer eigenthümlichen Form, da durch die grofse Anzahl dünner Drahtwindungen bei den gewöhnlichen Stromintensitäten, die sie leiten, eine lange Dauer der Entladung garantirt ist. Die Entladung einer Leydener Batterie durch diese Inductorien zeigt aber wie specieller Natur diese Erscheinungen sind, so dafs man aus ihnen nicht Schlüsse ziehen darf auf die Bewegung der Elektricität im Allgemeinen. Da die Beobachtung dieser Entladungen von langer Dauer mit dem rotirenden Spiegel höchst unbequem ist, so habe ich sie ohne denselben studirt, indem ich die angeführten begleitenden Erscheinungen als Kennzeichen derselben nahm und werde bei einer andern Gelegenheit das Beobachtungsmaterial mittheilen, aus welchem sich die Abhängigkeit von Elektricitätsmenge, Dichtigkeit, Gröfse und Beschaffenheit des Widerstandes ergiebt.

Es kam mir vorläufig nur darauf an, mitzutheilen, dafs die Kennzeichen, welche ich für eine einfache oder alter-

nirende Entladung aus den Lichterscheinungen allein entnommen hatte, durch den rotirenden Spiegel als richtig erwiesen werden, und dafs Entladungen von verhältnifsmäfsig sehr grofser Dauer vorkommen, die sich wesentlich von den gewöhnlichen Entladungen der Leydener Batterie von kurzer Dauer unterscheiden.

XIII. *Ueber die atomistische Constitution der Kieselsäure, abgeleitet aus der specifischen Wärme des Siliciums; von Th. Scheerer*[1]).

Unter seinen neuesten, mit anerkannter Meisterschaft ausgeführten Bestimmungen der specifischen Wärme einiger chemisch einfacher Stoffe, giebt Regnault[2]) die specifische Wärme des Siliciums bei acht Versuchen zwischen den Gränzwerthen 0,1557 und 0,1787 an. Er leitet hieraus einen mittleren Werth von 0,1760 ab, indem er den höheren dieser gefundenen Werthe eine gröfsere Wahrscheinlichkeit beilegt als den niederen, ja letztere zum Theil aufser Betrachtung setzt; und findet — das Atomgewicht des Siliciums $= 266{,}7$ für SiO_3 und $= 177{,}8$ für SiO_2 angenommen — das Product aus dem Atomgewicht und der specifischen Wärme im ersten Falle $= 46{,}92$, im anderen Falle $= 31{,}29$. *Beide* Zahlen entfernen sich allzu erheblich von der specifischen Atomwärme anderer Elemente, welche bekanntlich zwischen den Werthen 36 und 40 zu liegen pflegt. Nur wenn man annimmt, dafs die Kieselsäure weder SiO_3 noch SiO_2 sondern Si_2O_5 ist, wodurch ihr Atomgewicht $= 222{,}3$ werden würde, erhält man als derartiges Product $0{,}176 \times 222{,}3 = 39{,}12$, also einen jenen Anforderungen genügenden Werth.

1) Nachrichten der K. Gesellsch. der Wissenschaften zu Göttingen, 1862, März 26 (S. 152 bis 156); mitgetheilt vom Hrn. Verfasser.

2) *Ann. de chim.* 3 *sér. T.* 63 *p.* 5.

Da es jedoch wohl feststeht, dafs die Kieselsäure, möge man auch noch so ungewifs über ihre atomistische Constitution seyn, doch jedenfalls nicht die Zusammensetzung Si_2O_3 hat, so mufs sich hier, wenn man das Silicium von dem gedachten allgemeinen Gesetze nicht emancipiren will, nothwendigerweise ein Irrthum eingeschlichen haben, welcher in der Bestimmung: entweder der specifischen Wärme oder des Atomgewichts vom Silicium — oder in beiden Bestimmungen zugleich liegt.

Methode und Manipulation einer Regnault'schen specifischen Wärmebestimmung wagen wir nicht anzutasten. Doch handelt es sich hierbei aufserdem um die Reinheit des Materials. Enthielt vielleicht das von Regnault angewendete Silicium eine fremde Beimischung? Der am nächsten liegende Verdacht richtet sich hierbei auf Aluminium.

Zwei verschiedene Quantitäten krystallisirten Siliciums, welche ich der Güte meines hochverehrten Freundes Wöhler verdanke, fand ich bei näherer Untersuchung aluminiumhaltig. Es geschah diefs, indem ich das fein geriebene Silicium auf schmelzendes, wasserfreies kohlensaures Natron schüttete, wobei es zu Kieselsäure verbrannte, die geschmolzene Masse in kochendem Wasser auflöste und erkalten liefs. Aus der Lösung setzte sich dann allmählich ein weifser schleimiger Niederschlag von kieselsaurer Thonerde ab, der zugleich wasser- und etwas alkalihaltig war. Derselbe Niederschlag bildet sich, wenn man eine wässerige Auflösung von Kieselsäure in kohlensaurem Natron mit einer solchen Auflösung von Thonerde vermischt, wobei, wenn die Kieselsäure vorherrscht, jede Spur von Thonerde ausgefällt wird. Ein gleiches Resultat ergab sich, als ich mich statt kohlensauren Natrons des kaustischen Kalis bediente, die Schmelzung dann aber natürlich nicht in einem Platintiegel, sondern im Silbertiegel vornahm.

Nur scheidet sich alsdann jenes Thonerdesilicat erst nach längerer Zeit aus, wahrscheinlich weil es in kaustischem Alkali löslicher als in kohlensaurem Alkali ist. Die Quantität des beigemischten Aluminiums näher zu bestimmen, dazu

reichte das mir zu Gebote stehende Material durchaus nicht hin; doch schien sie keineswegs unerheblich zu seyn. Jedenfalls steht fest, dafs das krystallisirte Silicium, in Folge der Methode seiner Darstellung, durch Aluminium verunreinigt erhalten wird.

Da nun die specifische Wärme des Aluminiums nach Regnault [1]) = 0,2143 beträchtlich höher als die des Siliciums, so mufs man schliefsen, dafs von jenen durch Regnault für die specifische Wärme des Siliciums gefundenen acht Werthen die niederen der Wahrheit näher kommen als die höheren. Der niedrigste dieser Werthe ist 0,1557, welcher sich auf umgeschmolzenes, möglicherweise aber immer noch durch etwas Aluminium verunreinigtes Silicium bezieht. Halten wir uns an diesen, so wird die specifische Atomwärme

für SiO_3 $0,1557 \times 266,7 = 41,52$
für SiO_2 $0,1557 \times 177,8 = 27,68$.

Zugleich aber ist es nicht unwahrscheinlich, dafs das Atomgewicht des Siliciums, welches von Berzelius zu 277,78 bestimmt und neuerlich auf 266,7 herabgesetzt wurde, immer noch etwas zu hoch angenommen wird.

Solchenfalls wäre es vielleicht auf $21 \times 12,5 = 262,5$ zu erniedrigen, und man erhielte dann die specifische Atomwärme

für SiO_3 $0,1557 \times 262,5 = 40,87$
für SiO_2 $0,1557 \times 175 \quad = 27,25$.

Wie dem nun sey, so viel ist ausgemacht:
durch Anbringung motivirter Correctionen wird die specifische Atomwärme des Siliciums, bei Annahme einer atomistischen Constitution der Kieselsäure

$$= SiO_3$$

den erfahrungsmäfsigen Gränzen 36 bis 40 entschieden *genähert*, während sich dieselbe hierdurch, bei Annahme einer atomistischen Constitution

$$= SiO_2$$

immer weiter von diesen Gränzen *entfernt*.

1) Ebendaselbst *T.* 46, *p.* 257.

Bei dieser Gelegenheit will ich noch eines anderen Umstandes gedenken, der für 3 Atome Sauerstoff in der Kieselsäure spricht. Die Atomvolume vieler einfacher und zusammengesetzter Stoffe sind Multipla vom Atomvolum des Demant $= \frac{75}{3,55} = 21,13$ [1]).

Es ergiebt sich nun das *Atomvolum des Siliciums*:

1) bei Annahme der Kieselsäure $= SiO_3$

$$= \frac{262,5}{2,49} = 105,42$$

(während $5 \times 21,13 = 105,65$)

entspricht also dem 5fachen Multiplum des Demant-Atomvolums;

2) bei Annahme der Kieselsäure $= SiO_2$

$$= \frac{175}{2,49} = 70,28$$

durchaus keinem geraden Multiplum des Demant-Atomvolums entsprechend, denn $\frac{70,28}{21,13} = 3,328$.

Setzt man diese Thatsachen in Verbindung mit dem von mir früher ermittelten Verhalten der Kieselsäure beim Zusammenschmelzen mit kohlensaurem Alkali [2]), wobei Silicate von der Form

$$\dot{R}\dddot{Si},\ \dot{R}^2\dddot{Si},\ \dot{R}^3\dddot{Si}$$

gebildet werden, so folgt daraus die atomistische Constitution der Kieselsäure $= SiO_3$ mit einer Evidenz, wie sie bei Thatsachen chemischer, also nicht rein mathematischer Natur oftmals kaum gröfser zu erlangen seyn dürfte.

1) Von Liebig, Wöhler und Poggendorff's Handwörterbuch der Chemie, Artikel *Isomorphismus*.

2) Wöhler und von Liebig's Ann. d. Chemie und Pharm. Bd. 116 S. 129 bis 160.

XIV. *Ueber die Zersetzung des schmelzenden chlorsauren Kalis durch die sogenannten katalytischen Körper, nebst Bemerkungen über die Natur des Ozons; von Dr. E. Wiederhold.*

In meiner früheren, diesen Gegenstand betreffenden Abhandlung habe ich angegeben[1]), dafs beim Erhitzen einer Mischung von chlorsaurem Kali mit einer Anzahl katalytisch wirkender Körper bis zur völligen Zersetzung zwei Vorgänge zu unterscheiden sind. Der eine bezieht sich auf die Erniedrigung der Temperatur, bei welcher das chlorsaure Kali zersetzt wird, der andere beruht auf der Einwirkung der katalytischen Körper auf das bis zum Schmelzen erhitzte Salz. Die den ersteren Vorgang betreffenden Untersuchungen habe ich bereits mitgetheilt und will hier nur im Kurzen über die Versuche berichten, welche ich zur näheren Kenntnifs des letzteren angestellt habe. Wenn man chlorsaures Kali in einem Glaskölbchen gerade bis zum Schmelzen erhitzt, dann aber die Temperatur durch Entfernung der Wärmequelle nicht weiter steigert und nun eine geringe Menge der pulverförmigen katalytischen Körper in die schmelzende Masse bringt, so tritt sofort eine Sauerstoffentwickelung ein. Die Intensität dieses Vorganges ist, wie schon der einfache Augenschein lehrt, nicht bei allen katalytischen Körpern gleich, sondern sehr verschieden. Aufser den früher geprüften Substanzen wurde diefsmal auch noch auf nassem Wege bereitetes Eisenoxyd in den Kreis der Untersuchung gezogen, wobei ich bemerke, dafs eine Mischung von 1 Gewichtstheil chlorsaurem Kali und $\frac{1}{2}$ Gewichtsth. Eisenoxyd bei 110 bis 120° C. Sauerstoff entbindet. In allen Fällen tritt bei dem beschriebenen Processe eine Wärmeentwickelung ein, welche sich bei MnO_2, CuO und Fe_2O_3, selbst wenn diese in sehr geringer Menge angewendet werden, so weit steigert, dafs diese Körper rothglühend werden. Das auf nassem Wege dargestellte braune

1) Diese Ann. Bd. CXVI S. 171.

MnO_2, welches voluminöser ist, als das durch Schmelzen bereitete schwarze MnO_2, überhaupt der voluminöseste unter allen katalytischen Körpern, giebt sogar zur Bildung von einer sehr geringen Menge übermangansauren Kalis Veranlassung. Bei dem schwarzen MnO_2 ebensowohl als bei dem braunen drängte sich die Vermuthung auf, es möchte dasselbe bei der Rothglühhitze selbst O abgeben und sich in eine niedere Sauerstoffverbindung verwandeln, welche durch das Ansehen allein, namentlich wenn derselben noch unzersetztes MnO_2 beigemischt wäre, nicht zu erkennen seyn möchte. Genaue quantitative Versuche zeigten aber, dafs dieses nicht der Fall war. — Um über den Grad der Wirksamkeit der einzelnen katalytischen Körper einen Anhaltepunkt zu gewinnen, wurden quantitative Versuche in folgender Weise angestellt. In einem langhalsigen Kölbchen wurden 3 Grm. chlorsaures Kali geschmolzen und dann 0,1 Grm. der katalytischen Körper von einem Kartenblatte in das Kölbchen geschüttet. Dasselbe wurde vor und nach der eingetretenen Reaction genau gewogen. Der Gewichtsverlust, den katalytischen Körpern zugerechnet, mufste die Menge des entwickelten Sauerstoffs ausdrücken und voraussichtlich ein Maafs für die Wirkung des katalytischen Körpers abgeben. Allein trotz aller Sorgfalt und öfterer Wiederholung liefsen sich keine völlig übereinstimmenden Resultate erzielen. Beim Einbringen von CuO und Fe_2O_3, namentlich aber von MnO_2 in das schmelzende Salz, tritt eine vollständige Zersetzung desselben ein. Dabei ist die Gasentwickelung so stürmisch, dafs ein Theil der Masse aus dem Kölbchen geschleudert wird, wodurch ein bald gröfserer, bald geringerer Gewichtsverlust entsteht. Braunstein, Platinmohr und Bleisuperoxyd stehen in ihrer Wirksamkeit den drei erstgenannten Körpern erheblich nach. Es tritt bei dem gewählten Mengenverhältnifs nie eine vollständige Zersetzung ein. Durchschnittlich beträgt der Sauerstoffverlust 0,05 Grm. (während die in 3 Grm. $KO\ ClO_5$ enthaltene O-Menge 1,175 Grm. beträgt). Aber auch hier ist keine genaue Bestimmung möglich, und zwar aus dem Grunde,

weil diese Körper nicht gleichmäfsig sich in das schmelzende Salz vertheilen lassen. Dadurch kommt es, dafs gewisse Partien, namentlich an den Rändern, nicht mit dem katalytischen Körper in Contact kommen und so vor dessen Einwirkung geschützt sind, während auf eine andere Stelle mehr von demselben kommt, als zur Zersetzung erforderlich ist. Soviel scheint jedoch aus den Versuchen hervorzugehen, dafs die katalytischen Körper in dem Grade ihrer Wirkung auf das schmelzende Salz im Allgemeinen dieselbe Stufenfolge behaupten, wie bei der Erniedrigung der Zersetzungstemperatur in ihren Mischungen mit chlorsaurem Kali. Dieses Verhalten deutet auf eine gleiche Ursache der Wirkung hin.

Das auf diese Weise entwickelte Sauerstoffgas ist nicht völlig durchsichtig, sondern mit einem feinen Nebel erfüllt, welcher selbst durch Waschen des Gases mit Wasser nicht sofort entfernt werden kann. Erst nach einiger Zeit wird das Gas vollkommen durchsichtig. Prof. Böttger hat kürzlich die Frage aufgeworfen, woher dieser Nebel stamme und was er sey. Nicht nur Mischungen von chlorsaurem Kali mit Braunstein usw. veranlassen in dem daraus bereiteten Sauerstoffgas die Nebelbildung, sondern dieselbe tritt auch ein bei Anwendung von reinem chlorsaurem Kali, vorzugsweise gegen das Ende der Zersetzung. Die Nebelbildung ist nichts anderes als ein Staub von sehr feinen Salzpartikeln, welche durch den Gasstrom mechanisch mit fortgerissen werden [1]). Diese Erscheinung war schon Berzelius bekannt, welcher bei der Bestimmung des Atomgewichts vom Chlor das Gas aus diesem Grunde durch ein Diaphragma von Filtrirpapier von diesem Salzstaube filtrirte. Auch Marignac [2]) berücksichtigte bei der Wiederholung der Versuche von Berzelius diese Thatsache. Er filtrirte das Gas durch ausgeglühten Asbest, welcher in eine verengte Stelle des Gasableitungsrohrs geschoben wurde. Das

1) Derselbe Fall tritt ein beim Bereiten von Stickoxydulgas aus salpetersaurem Ammoniak.

2) Ann. d. Ch. u. Ph. Bd. XLIV S. 11.

Sauerstoffgas selbst, welches bei der Zersetzung des schmelzenden chlorsauren Kalis durch die katalytischen Körper oder durch Erhitzen der Mischung entwickelt wird, ist, wie ich schon früher angegeben habe, nicht völlig rein. Es riecht deutlich nach Chlor. Leitet man das durch Asbest filtrirte Gas durch Wasser, so erhält man mit salpetersaurer Silberoxydlösung einen geringen Niederschlag von Chlorsilber. Iodkaliumstärke wird sofort und intensiv beim Durchleiten des Gases gebläut, verdünnte blaue Lakmustinctur aber entfärbt. Das dem Sauerstoff beigemischte Gas ist demnach entweder freies Chlor oder unterchlorige Säure, was ich nicht weiter verfolgt habe. Um zu entscheiden ob hier durch Einwirkung der katalytischen Körper auch ein wesentlich verschiedener chemischer Procefs stattfinde, habe ich vergleichende Versuche mit reinem chlorsaurem Kali angestellt. 50 Grm. des trockenen Salzes wurden in einer Glasretorte bis zur völligen Zersetzung erhitzt und das Gas durch verdünnte Lakmustinctur und durch in Wasser suspendirte Iodkaliumstärke geleitet. Gewöhnlich nimmt man an, dafs das aus $KO.ClO_5$ bereitete O rein sey. Dieses ist aber nicht der Fall, es zeigte sich, dafs schon kurze Zeit nach dem Beginne der Zersetzung, sowohl Iodkalium-Stärke gebläut, als auch verdünnte Lakmustinctur entfärbt wurde. In einer späteren Periode der Zersetzung waren beide Erscheinungen dagegen nicht mehr wahrzunehmen. Bei angestellter Nachforschung ergab sich, dafs diese Thatsache nicht neu ist. Marignac giebt in seiner schon erwähnten Abhandlung über die Bestimmung des Atomgewichts von Chlor an, dafs das aus reinem chlorsaurem Kali bereitete Sauerstoffgas nicht völlig frei von Chlor sey. Er erhielt bei 50 Grm. chlorsauren Kalis einen Silberniederschlag, der aber nicht mehr als 3 Mllgrm. wog. Von unzweifelhaft fundamentaler Wichtigkeit ist diese Thatsache in der Frage über das Wesen des Ozons. So gegründet wohl auch alle Bedenken, welche man gegen die Natur des aus verschiedenen Quellen stammenden Ozons als allotropische Modification des Sauerstoffs vorbrachte, sind: die Erschei-

nung, daſs Sauerstoffgas durch Elektricität die Eigenschaften des Ozons erhält, entkräftete bisher alle Einwendungen. Geht man aber auf den ursprünglichen Versuch, welcher zum Beweise dieser Theorie angestellt wurde, zurück, so erfahren wir aus dem Berichte von Berzelius hierüber Folgendes [1]):

» — Aber diese letztere Unsicherheit ist durch einen Versuch von de la Rive hinweggeräumt worden. Man schmilzt chlorsaures Kali bis zur Entfernung aller Feuchtigkeit und entwickelt dann daraus langsam einen Strom von trockenem Sauerstoffgas, den man durch ein Glasrohr leitet, z. B. von 1 Linie innerem Durchmesser, in welchem zwei Platindrähte so eingeschmolzen worden sind, daſs sie auf eine kleine Entfernung gegen einander über stehen. Wird dann durch die Drähte von dem Conductor einer in Bewegung gesetzten Elektrisirmaschine ein Strom von Elektricität zur Erde geleitet, so folgt zwischen den Drähten ein Funke auf den anderen, und dadurch wird das Sauerstoffgas in Ozongas verwandelt, erkennbar an seinem starken Geruch und an seinen Reactionen, besonders auf Iodkalium und Stärke, was am leichtesten zu beobachten ist. Hört der elektrische Strom auf, so tritt wieder unverändertes Sauerstoffgas ohne Reactionen aus dem Rohre heraus.«

Nach dem was ich oben mitgetheilt habe kann die Erklärung dieser Ozonreactionen nicht wohl zweifelhaft seyn. Im Anfange war es nicht der elektrisirte Sauerstoff, sondern das freie Chlor, welches Iodkaliumstärke bläute etc. Man wird ferner zu der Annahme geleitet, daſs der elektrische Strom in einem Stadium der Zersetzung unterbrochen wurde, wo überhaupt kein Chlor mehr entwickelt wird. Jedenfalls verliert der Versuch von De la Rive alle Beweiskraft und man wird consequenter Weise die Existenz einer allotropischen Modification des Sauerstoffes so lange in Zweifel ziehen oder besser aus der Wissenschaft verbannen müssen, bis nicht eine von jeder Fehlerquelle freie Methode der Darstellung des Ozones nachge-

1) Jahresberichte, 26. Jahrgang.

wiesen wird. Um auf meinen eigentlichen Gegenstand zurück zu kommen, so bleibt mir noch zu erwähnen übrig, dafs auch die Einwirkung der katalytischen Körper auf andere mehr oder weniger leicht zersetzbare Substanzen schon früher untersucht worden ist. Millon und Reiset[1]) haben ausgedehnte Versuche hierüber angestellt. Sie prüften die Einwirkung von Platinschwamm auf salpetersaures Silberoxyd, salpetersaures Ammoniak, salpetersauren Harnstoff und einige organische Verbindungen und ziehen aus ihren Versuchen die allgemeine Folgerung, dafs die sogenannten katalytischen Körper nicht allein die Zersetzung in einer Temperatur hervorbringen, welche das Salz allein verträgt, sondern dafs auch ein anderer chemischer Zersetzungsprocefs, als der durch einfache Temperaturerhöhung allein bewirkte hervorgebracht wird, womit meine Versuche völlig übereinstimmen. — Ueber die Ursache der Wirkung der katalytischen Körper habe ich früher meine durch Versuche begründete Ansicht ausgesprochen, welche das Wesen dieser Wirkung in diesem Falle in der Wärmeabsorption der katalytischen Körper sucht. Die Temperaturerniedrigung beim Erhitzen der Mischungen soll durch Wärmeabsorption der katalytischen Körper und ausschliefsliche Uebertragung der Wärmestrahlen auf den zersetzbaren Körper erklärt werden; die Zersetzung der schmelzenden Salze durch Absorption der chemischen Verbindungswärme, d. h. der Wärme, welche bei der Zersetzung frei wird. Es ist dieses freilich bis jetzt nur eine Ansicht und ich weifs sehr wohl, welcher Werth derselben beizumessen ist. Vor allen Dingen mufs die grofse Wärmeabsorption der katalytischen Körper mit genauen Hülfsmitteln, welche mir abgehen, von Seiten competenter Physiker festgestellt werden. Ich bin überzeugt, dafs diese Arbeit eine lohnende seyn wird, zumal dieses Gebiet verhältnifsmäfsig wenig bearbeitet ist. Die Aufstellung einer katalytischen Kraft und das Zusammenfassen einer Reihe von Erscheinungen unter diesem Begriff (oder besser Wort) ist meiner Ansicht nach

1) Journ. f. prakt. Chemie. Bd. XXIX S. 365.

der Erkenntnifs der betreffenden Vorgänge eher nachtheilig als vortheilhaft gewesen. Es läfst sich wohl eher annehmen, dafs die einzelnen Vorgänge auf ganz verschiedenen Ursachen beruhen; sie müssen demnach im Einzeln verfolgt und studirt werden. Von dieser Ueberzeugung geleitet, habe ich meine Untersuchungen unternommen und würde mich sehr freuen, wenn die Wissenschaft wenigstens auf diesem Wege und dem von mir aufgefundenen neuen Gesichtspunkte der Erklärung einer Anzahl ebenso räthselhafter als interessanter Erscheinungen um einen Schritt näher käme.

Cassel, December 1862.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Stallschreiberstrafse 47

1863. ANNALEN №. 2.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXVIII.

I. *Photometrische Untersuchungen;*
von H. Wild.

Wenn man den gegenwärtigen Zustand der Photometrie betrachtet, so kann man sich nicht verhehlen, dafs dieselbe bedeutend hinter andern Theilen der Optik in ihrer Entwicklung zurücksteht und dafs namentlich die Theorie auf diesem Gebiete der Erfahrung vorausgeeilt ist.

Fresnel hat schon im Jahr 1820 [1]) die Formeln für die Intensität des an der Gränze von vollkommen durchsichtigen unkrystallinischen Medien reflectirten und gebrochenen Lichts theoretisch abgeleitet. Zu denselben Resultaten ist auch Neumann in der ausgezeichneten Abhandlung: »Theoretische Untersuchung der Gesetze, nach welchen das Licht an der Gränze zweier vollkommen durchsichtigen Medien reflectirt und gebrochen wird« im Jahr 1835 [2]) von etwas andern Principien ausgehend gelangt und hat letztere auch zur Ermittelung der betreffenden Gröfsen bei der Reflexion und Brechung des Lichts an der Gränze eines unkrystallinischen und krystallinischen Mediums benutzt. Diese Formeln entbehren bis zur Stunde fast ganz der Bestätigung durch genauere photometrische Messungen; sie bedürfen derselben aber um so eher, als sie sich auf die Hypothese stützen, dafs die betreffenden Medien vollkommen durchsichtig seyen und daher an der mathematischen

1) *Ann. de chimie et phys. T. XVII, p.* 179 *et* 132; diese Annalen Bd. 22, S. 68.

2) Mathematische Abhandlungen der Acad. der Wissenschaften zu Berlin von 1835.

Gränze beider die vollständige Zerlegung des einfallenden Lichts in reflectirtes und gebrochenes stattfinde. Die experimentellen Untersuchungen von Jamin über die elliptische Polarisation bei durchsichtigen Medien [1]) haben indessen gezeigt, dafs diese Hypothese nur bei einigen wenigen Substanzen innerhalb der Beobachtungsfehler gültig ist. Wir müfsten uns also im Allgemeinen an die Cauchy-schen Formeln für undurchsichtige Medien halten, diese sind indessen sehr complicirt und ihre Anwendung erheischt die Kenntnifs mehr als einer Constante. Man wird daher gerne bei den Fresnel-Neumann'schen Formeln in der Praxis stehen bleiben, wenn man nur weifs, inwiefern dieselben als genau zu betrachten sind, oder wenigstens sicher ist, dafs sie sich innerhalb der gegenwärtig bei photometrischen Messungen erreichbaren Genauigkeitsgränze der Erfahrung anpassen.

Die Winkelmessungen nun von Fresnel in der schon oben erwähnten Abhandlung und diejenigen von Brewster [2]) erweisen sich bei näherer Betrachtung immer noch so wenig genau, dafs die Bestätigung, welche die genannten Formeln dadurch gefunden haben, sich nicht einmal bis zu $\frac{1}{100}$ des Intensitätsverhältnisses erhebt. Auch die eigentlich photometrischen Messungen von Arago über die Intensität des von einer planparallelen Glasplatte reflectirten und durchgelassenen Lichts und die Graduirung seines Glassatzpolarimeters [3]) können nicht nur nicht auf eine gröfsere Genauigkeit Anspruch machen, sondern auch nicht mit den Ergebnissen der Theorie verglichen werden, da das Brechungsverhältnifs der Glasplatten, an der Arago die betreffenden Bestimmungen machen liefs, nirgends angegeben ist. Ebenso bestätigen die polarimetrischen Mes-

1) *Ann. de chim. et phys.* 3. *sér. t.* 29, *p.* 263; *t.* 31, *p.* 165; diese Ann Bd. 74, S. 248 u. Ergsbd. III, S. 269.

2) *Philos. Transactions f.* 1830, *Pt.* 1, *p.* 69 *et* 133; diese Ann. Bd. 19, S. 259 und 281.

3) *Oeuvres complétes de Fr. Arago T. X.* (*Mém. scientifiques I, p.* 184.)

sungen von Desains[1]) die Fresnel'schen Formeln blofs bis auf $\frac{1}{100}$ des Intensitätsverhältnisses. Viel genauer sind die Messungen von A. Seebeck und Neumann. Ersterer hat bei einer Reihe unkrystallinischer und krystallinischer Medien die Einfallswinkel bestimmt, für welche der reflectirte Strahl vollständig polarisirt ist, resp. ein nach der Einfallsebene polarisirter einfallender Strahl durch Reflexion ganz ausgelöscht wird [2]). Seine Resultate sind Mittelwerthe aus 20 Beobachtungen auf *einer* frischgeschliffenen Fläche und weichen im Mittel um 3' von den Ergebnissen der Theorie ab. Diesem Fehler entspricht eine übrig bleibende Intensität des reflectirten Strahls von $\frac{3}{1000}$ bis $\frac{4}{1000}$ derjenigen des einfallenden Lichts. Neumann hat eine gröfsere Zahl von Beobachtungen am Kalkspath gemacht, nämlich bei verschiedenen Lagen der Einfallsebene gegen den Hauptschnitt und bei verschiedenen Incidenzen das Polarisations-Azimuth des einfallenden Strahls bestimmt, für welches entweder der gewöhnlich oder ungewöhnlich gebrochene Strahl verschwindet, und die Drehung der Polarisationsebene im reflectirten Strahle bei verschiedenen Polarisationsazimuthen des einfallenden Lichts gemessen [3]). Aus diesen Messungen folgt, dafs seine Formeln für die Intensität des reflectirten und gebrochenen Lichts bis auf $\frac{1}{1000}$ derjenigen des einfallenden Lichts als genau zu betrachten sind. Diese genaue Bestätigung der Theorie beschränkt sich aber auf *eine* Substanz und auf den Eintritt des Lichts in dieses Medium, die Formeln für den Austritt, resp. den Durchgang des Lichts durch durchsichtige Körper, sind damit noch nicht geprüft und doch sind sie es, die hauptsächlich praktische Anwendung finden. Allerdings ist dadurch die Richtigkeit der Principien, welche der Theorie zu Grunde liegen, im Allgemeinen als erwiesen zu betrachten und die weitern Untersuchungen werden daher nament-

1) *Ann. de chim. et phys. t.* 31, *p.* 286.
2) Diese Ann. Bd. 20, S. 27 u. Bd. 21, S. 290.
3) Diese Ann. Bd. 40, S. 497 u. Bd. 42, S. 1.

lich den Einflufs der Absorption erkennen und bestimmen lassen.

Eine allseitige genaue experimentelle Prüfung der Fresnel-Neumann'schen Formeln scheint mir daher durchaus noch wünschenswerth und für die Lösung einer Reihe weiterer photometrischer Probleme als Vorarbeit unentbehrlich. Da ich nun im Besitze eines Photometers bin, welches die Intensität zweier Lichtstrahlen leicht mit einer Genauigkeit von $\frac{1}{1000}$ zu vergleichen gestattet [1]), so halte ich es für meine Pflicht, einen Versuch zur Ausfüllung dieser Lücke zu machen.

Ich werde hier zunächst den photometrischen Apparat etwas näher beschreiben, den ich dabei gebrauchen werde, und sodann die Resultate einer ersten experimentellen Prüfung des Gesetzes mittheilen, nach welchem sich ein vollständig polarisirter Lichtstrahl beim senkrechten Durchgang durch eine von parallelen Flächen begränzte Kalkspathplatte zwischen dem gewöhnlich und ungewöhnlich gebrochenen Strahle theilt.

I. Das Photometer.

§. 1. Idee und Theorie des Instruments.

Das zu beschreibende Instrument ist ein Polarisationsphotometer, d. h. die Vergleichung der beiden Lichtquellen stützt sich auf das bekannte Princip, dafs gleiche Quantitäten senkrecht zueinander polarisirter Lichtstrahlen sich in ihrer Mischung wie natürliches Licht verhalten, die Gleichheit dieser beiden Lichtquantitäten also leicht und sicher mittelst eines Polariskops erkannt werden kann, das im vollständig und theilweise polarisirten Licht Interferenzfarben zeigt, im natürlichen dagegen farblos erscheint. Dieses Princip ist zuerst von Arago zu photometrischen Messungen vorgeschlagen worden. In der Darstellung der Arago'schen Ideen durch Babinet [2]) heifst es darüber:

1) Eine kurze Notiz über dieses Photometer habe ich bereits in den Berner-Mittheilungen vom Jahre 1859, S 25 veröffentlicht.

2) Zusätze zur Uebersetzung von Herschel's »*Treatise on Light*« durch Quetelet; diese Ann. Bd. 35, S. 444.

»In der That besteht die Schwierigkeit der Probleme der Photometrie fast immer in den beiden folgenden Operationen, welche die Vergleichung zweier gegebener Lichter möglich machen, 1) Schwächung des stärkern Lichts um einen wohl bekannten Bruchtheil, um es dem schwächern gleich zu machen, und 2) Versicherung von der hergestellten Gleichheit durch ein fehlerfreies und sehr empfindliches Mittel. Wer sähe nun nicht sogleich, dafs man sich einerseits durch die Nichtfärbung einer Quarzplatte [1]) von der Gleichheit der beiden gemengten und auf einander rechtwinklicht polarisirten Strahlen überzeugen kann, und dafs man anderseits in dem Malus'schen Gesetz des Cosinusquadrats des Winkels zwischen dem Hauptschnitt einer doppelbrechenden Krystallplatte und der Polarisationsebene eines darauf einfallenden polarisirten Lichtstrahls ein Mittel hat, den Bruchwerth des einen zur Neutralisation des andern angewandten Lichtbündels zu bestimmen.« Diese Idee hat indessen Arago selbst bei seinen photometrischen Untersuchungen nicht verwerthet, auch habe ich sie in der Sammlung seiner Werke nirgends von ihm selbst ausgesprochen finden können. Dagegen hat später Babinet dieselbe zur Construction des ersten Polarisationsphotometers verwendet, doch nicht in ihrer ganzen Ausdehnung [2]). Das Licht einer Lichtquelle wird durch Reflexion an einem Glasplattensatze unterm Polarisations-Winkel vollständig nach der Einfallsebene, das einer andern durch Transmission unter demselben Winkel nahezu ganz senkrecht zur Einfallsebene polarisirt. Durch passende Aufstellung der Lichtquellen kann man es leicht dahin bringen, dafs die reflectirten Lichtstrahlen von der einen und die durchgehenden von der andern Lichtquelle zusammenfallen, und dafs beim Annähern oder Entfernen der einen Lichtquelle vom Glassatz die senkrecht zueinander polarisirten Antheile in

1) Das Polariskop von Arago besteht nämlich aus einer senkrecht zur optischen Axe geschnittenen Quarzplatte von 5 bis 6^{mm} Dicke verbunden mit einem achromatischen Bergkrystallprisma.

2) *Compt. rend. t.* 37, *p.* 774.

den beiderlei Lichtstrahlen einander gleich werden, was mittelst eines Polariskops zu erkennen ist. Die eine Lichtquelle wird dann, indem man sie als constant annimmt, in ihrer Stellung belassen und die andere durch die mit ihr zu vergleichende dritte Lichtquelle ersetzt, die man ihrerseits so lange entfernt oder annähert, bis die Farben im Polariskop wieder verschwinden. Unter der Voraussetzung, dafs die erste Lichtquelle wirklich inzwischen constant geblieben ist, werden sich dann die Intensitäten der beiden andern Lichtquellen wie die Quadrate ihrer Entfernungen von auf dem Wege ihrer Strahlen zum Apparat aufgestellten, durchscheinenden Schirmen verhalten. Die Vergleichung der Lichtquellen ist also eine indirecte und dadurch geht die ganze Schärfe der Beobachtung, welcher die Idee Arago's fähig ist, wieder verloren. Im 99. Bande S. 235 dieser Annalen habe ich ein, auf einer Idee des Hrn. Prof. Neumann in Königsberg beruhendes Photometer beschrieben, welches als eine Vervollkommnung des Babinet'schen Apparats und daher auch als eine vollständigere Anwendung des Arago'schen Princips betrachtet werden kann. Die Entwicklung der Theorie dieses Instruments, welche ich am betreffenden Orte gegeben habe, setzte mich nach einigen Fundamentalbeobachtungen in den Stand, die Intensitäten zweier Lichtquellen direct durch eine einmalige Vergleichung bis zu $\frac{1}{200}$ ihres Verhältnisses genau zu ermitteln, so dafs durch Vermehrung der Beobachtungen leicht eine Genauigkeit von $\frac{1}{1000}$ zu erreichen war[1]). In dieser Abhandlung habe ich auch gezeigt, dafs

1) Man hat allerdings behauptet, dafs auch das Babinet'sche Photometer unmittelbar zu Vergleichungen gebraucht werden könne. Da nämlich, zufolge der Fresnel'schen Formeln und den Arago'schen Beobachtungen, bei irgend welchen Einfallswinkeln im reflectirten und gebrochenen Licht gleiche Quantitäten senkrecht aufeinander polarisirter Lichtsrahlen enthalten seyn sollen, so bedürfe man keiner dritten Vergleich-Lichtquelle, sondern es sey unmittelbar nach hergestellter Neutralisation aus den Entfernungen der beiden Lichtquellen vom Apparat, von welchen die eine reflectirtes, die andere durchgelassenes Licht gebe, das Intensitätsverhältnifs zu berechnen. Dabei hat man indessen die

das Princip, wonach zwei gleiche Quantitäten senkrecht zueinander polarisirter Lichtstrahlen sich wie natürliches Licht verhalten sollen, nicht allgemein gültig ist und daher in gewissen Specialfällen zu Irrungen führen kann. An die Stelle desselben ist vielmehr folgendes andere Princip zu setzen:

Zwei gleich intensive, senkrecht zueinander polarisirte Lichtbüschel verhalten sich in ihrer Mischung bei Untersuchung mittelst irgend eines Polariskops dann wie natürliches Licht, wenn sie von natürlichem oder einer Mischung von natürlichem und polarisirtem Lichte herstammen, dessen Polarisationsebene mit einer der beiden schliefslichen Polarisationsebenen übereinstimmt. Sind sie dagegen aus einem einzigen nach einer Zwischenrichtung ganz oder theilweise polarisirten Lichtbüschel durch Zerlegung entstanden, so verhält sich ihre Mischung wie polarisirtes Licht, dessen Polarisationsebene unter 45° *gegen die beiden schliefslichen Polarisationsebenen geneigt ist.*

Die Erklärung aber dieses Princips ist folgende. Zwei senkrecht zueinander polarisirte Lichtstrahlen geben durch Interferenz einen linearpolarisirten Strahl, wenn ihre Wegdifferenz bei gleicher Phase oder ihre Phasendifferenz bei gleichem Wege 0 oder irgend ein Vielfaches von $\frac{1}{2}\lambda$ (wo λ die Wellenlänge darstellt) beträgt und zwar liegt die Polarisationsebene des resultirenden polarisirten Strahls in dem einen oder andern Quadranten, je nachdem die Weg- oder Phasendifferenz einem geraden oder ungeraden Viel-

verschiedene Absorption des Lichts bei der Reflexion und beim Durchgang durch eine Glassäule, die, wie ich in der citirten Abhandlung gezeigt habe, durchaus nicht zu vernachlässigen ist, unberücksichtigt gelassen. Zudem bleibt die Unbequemlichkeit, dafs man die Lichtquellen zur Erzielung der Neutralisation verrücken mufs. In einem Vortrage an der Versammlung schweizerischer Naturforscher zu Bern im Jahr 1858 habe ich von einer Verbesserung des Babinet'schen Photometers gesprochen, welche die Ausführung der Messung bei festen Lichtquellen sowie die Elimination des Einflusses der Absorption gestattet. Ein freilich etwas verstümmelter Auszug dieses Vortrags findet sich in der *Bibliotheque universelle de Genève* vom Jahre 1858.

fachen von $\frac{1}{2}\lambda$ entspricht. Liegt die letztere zwischen den angegebenen Gränzen, so erhalten wir je nach der Gröfse der Differenz einen rechts oder links rotirenden elliptisch polarisirten Strahl. Nun sind die Farbenerscheinungen in einem Polariskop für einfallende Lichtstrahlen, die in zwei verschiedenen Quadranten polarisirt sind oder als gleich elliptisch polarisirte nach entgegengesetzten Seiten rotiren, complementär, d. h. die Minima bei der Interferenz in der Krystallplatte fallen im einen Falle gerade dahin, wohin im andern die Maxima zu liegen kommen und umgekehrt. Wenn also in dem auf das Polariskop einfallenden Lichte in rascher Folge die Polarisationsebene der linear-polarisirten Strahlen in verschiedene Quadranten fällt oder die Rotationsrichtung elliptisch polarisirter Strahlen wechselt, so werden die entgegengesetzten Eindrücke im Auge sich so vermischen, dafs es keine Interferenzen resp. Farbenerscheinungen mehr wahrnimmt. Das ist aber der Fall, wenn die beiden senkrecht zueinander polarisirten Strahlen aus natürlichem Lichte entstanden sind, indem ja das letztere als solches aufzufassen ist, in welchem beständig die Bewegungsrichtung sich ändert. Nur wenn die beiden Strahlen durch Zerlegung aus ein und demselben linear polarisirten Strahl entstanden sind, werden dieselben auf eine bestimmte Weise interferiren und so im Polariskope Farben zeigen.

Dieses Princip erklärt denn auch, weshalb wir beim Hindurchsehen mittelst eines Polariskops durch eine doppelbrechende Platte, bei geeigneter Stellung der letztern, nicht blofs für einfallendes natürliches Licht keine Farben erblicken, sondern auch, wenn dasselbe in einem solchen Azimuth zum Hauptschnitt polarisirt ist, dafs die Intensitäten der gewöhnlich und ungewöhnlich gebrochenen Strahlen gleich grofs sind. In diesem letztern Falle rühren nämlich die gewöhnlich und ungewöhnlich gebrochenen, senkrecht zueinander polarisirten Strahlen nicht von ein- und demselben polarisirten einfallenden Strahl her, sondern von zwei verschiedenen einfallenden Strahlen, welche daher zu

verschiedenen Zeiten verschiedene Weg- oder Phasendifferenzen besitzen.

Die letztere Erscheinung habe ich zur Construction des neuen Photometers benutzt, indem ich nicht verkannte, dafs das frühere an mehreren Uebelständen leide. Die Anwendung von Glassäulen erheischt die Benutzung von complicirten Formeln zur Berechnung des Intensitätsverhältnisses, welche Formeln durch das Experiment noch nicht einmal als genau bestätigt sind. Zudem treten gerade bei Glas, wie A. Seebeck gezeigt hat, ganz besonders starke Oberflächenveränderungen ein, welche auf die Intensität des reflectirten Lichts einen bedeutenden Einflufs ausüben. Die Complicirtheit der Formeln macht es ferner, wie ich schon in der citirten Abhandlung gezeigt habe, unmöglich, den Einflufs der Absorption genau in Rechnung zu bringen. Endlich ist die Zahl der möglichen Fehlerquellen bei diesem Instrumente sehr grofs und daher die von Zeit zu Zeit nothwendige Justirung des Instruments, resp. die Bestimmung dieser Fehler, eine sehr mühvolle.

Alle diese Uebelstände sind bei dem neuen Apparate vermieden, der aus einem von parallelen Flächen begränzten Kalkspathstück, etwa einem natürlichen Kalkspath-Rhomboëder $RRR'R'$ (Fig. 5 Taf. V) von etwas gröfserer Dicke besteht, auf dessen einer Seite ein Kalkspathpolarisator (ein Foucault'sches oder Nicol'sches Prisma) PP sich befindet, während auf der andern ein Polariskop, bestehend aus einer Farben gebenden Krystallplatte KK und einem analysirenden Nicol NN, angebracht ist. Die Sehaxe des Polariskops ist senkrecht gegen die polirten Begränzungsflächen des Kalkspaths RR und $R'R'$ gerichtet, und um diese Richtung als Axe ist der Polarisator drehbar. Nehmen wir nun an, es befinde sich vor dem letztern eine Fläche ABC, welche auf ihrer einen Hälfte AB von der einen und auf der andern BC von der andern der zu vergleichenden Lichtquellen gleichförmig so beleuchtet werde, dafs beide Theile in einer auf dem Hauptschnitt des Kalkspath-Rhomboëders (der Ebene der Zeichnung) senkrech-

ten Geraden zusammenstofsen, so zeigt die Betrachtung des Durchgangs der Strahlen aus der Nähe der Gränze B durch Polarisator und Rhomboëder, dafs nach dem Austritt derselben aus dem letztern innerhalb des Raumes $\alpha\beta$ Strahlen von AB her, die eine gewöhnliche Brechung im Kalkspath-Rhomboëder erfahren haben, sich vermischen mit Strahlen von BC her, die ungewöhnlich gebrochen worden sind. Auf diesen Raum $\alpha\beta$, in welchem sich also senkrecht zueinander polarisirte Strahlen von den beiderlei Lichtquellen miteinander vermischen, beschränkt sich unsere ganze Betrachtung; diese Stelle wird mit dem Polariskope untersucht. Erscheint sie darin farblos, so werden wir daraus gemäfs dem Vorigen auf Gleichheit der Intensität der gewöhnlich und ungewöhnlich gebrochenen, gemischten Strahlen schliefsen können. Diese Gleichheit wird aber immer, welches auch das Intensitätsverhältnifs der beiden Lichtquellen ist, durch Drehung des Polarisators PP erzielt werden können und wenn wir den Winkel messen, welchen alsdann die Polarisationsebene des letztern mit dem Hauptschnitt des Rhomboëders bildet und das Gesetz kennen, nach welchem ein in irgend einem Azimuth polarisirter Strahl zwischen dem gewöhnlich und ungewöhnlich gebrochenen Lichte beim senkrechten Hindurchgang durch das Kalkspath-Rhomboëder sich theilt, so können wir auch genau angeben, in welchem Verhältnifs die beiderlei Strahlen geschwächt worden sind, bis sie gleich wurden, also das Intensitätsverhältnifs der beiden Lichtquellen berechnen.

Sehen wir jetzt zu, wie die Strahlen der beiden Lichtquellen bei ihrem Durchgange durch den Apparat sich verändern und welches die Intensität der Mischung von Strahlen sey, die zu dem hinter dem Polariskope befindlichen Auge gelangen. Der Einfachheit halber nehmen wir an, dafs die beiden gleichförmig erleuchteten Flächen die Lichtquellen selbst seyen und natürliches Licht von den Intensitäten J^2 und $J_1{}^2$ aussenden; die diesen Intensitäten entsprechenden Amplituden seyen i und i_1. Da die beiderlei Strahlen von der leuchtenden Fläche bis zur vorderen

Fläche des Kalkspathrhomboëders und von der hinteren Fläche desselben bis zum Auge genau dieselben Wege zurücklegen und dieselben Veränderungen erfahren, so werden die Amplituden i und i_1 hierdurch keinerlei relative Aenderung erleiden. Beim Eintritt, Durchgang und Austritt dagegen aus dem Rhoboëder erfahren diese Strahlen, die im Polarisator vollständig polarisirt worden sind, verschiedene Schwächungen, da ja die von AB her mit der Amplitude i blofs gewöhnlich gebrochenes und die von BC her mit der Amplitude i_1 blofs ungewöhnlich gebrochenes Licht ins Auge senden. Der gewöhnlich gebrochene Strahl ist nun sowohl im Innern des Kalkspaths, als auch nach seinem Austritt aus demselben nach dem Hauptschnitt, der ungewöhnlich gebrochene senkrecht zum Hauptschnitt vollständig polarisirt; es wird also, wenn v den Winkel der Polarisationsebene des Polarisators mit dem Hauptschnitt des Kalkspathrhomboëders resp. also das sogenannte Polarisationsazimuth des einfallenden Lichtes darstellt, jedenfalls von i blofs die Componente $i \cos v$ und von i_1 blofs $i_1 \sin v$ in den Kalkspath eindringen. Beim Eintritt, Durchgang und Austritt aus dem Kalkspath werden überdiefs diese Amplituden noch gewisse Veränderungen erleiden, welche wir für i durch den Factor k und für i_1 durch den Factor k_1 bezeichnen wollen. Heifsen wir ferner α den Winkel der Polarisationsebene des analysirenden Nicols mit dem Hauptschnitt des Kalkspathrhomboëders und β den Winkel des letzteren mit dem Hauptschnitt der Farben gebenden Krystallplatte, so werden die beiderlei gemischten Strahlen, welche aus dem Kalkspath mit den Amplituden $ik \cos v$ und $i_1 k_1 \sin v$ und den Verzögerungsphasen Δ_o und Δ_e austreten, nach dem Hindurchgang durch die Krystallplatte und den Analysator, folgende vier interferirende Strahlen mit gemeinschaftlicher Polarisationsebene geben:

$$B\,k\,k'\,i \cos v \cos\beta \cos(\alpha+\beta) \sin(\tau-\Delta'_o-\Delta_o),$$
$$-B\,k_1\,k'\,i_1 \sin v \sin\beta \cos(\alpha+\beta) \sin(\tau-\Delta'_o-\Delta_e),$$
$$B\,k\,k_1'\,i \cos v \sin\beta \sin(\alpha+\beta) \sin(\tau-\Delta'_e-\Delta_o),$$
$$B\,k_1\,k_1'\,i_1 \sin v \cos\beta \sin(\alpha+\beta) \sin(\tau-\Delta'_e-\Delta_e),$$

wo B ein Factor, der die gemeinsame Schwächung der Amplituden auf dem Wege der Strahlen von den Lichtquellen bis zum Kalkspathrhomboëder und von diesem bis zum Auge darstellt, ferner k', k_1', Δ'_o und Δ'_e für die farbengebende Krystallplatte die entsprechende Bedeutung haben, wie die betreffenden Buchstaben ohne Strich für das Kalkspathrhomboëder, und endlich τ die Undulationsphase in der dem Auge des Beobachters zukommenden Entfernung von der Lichtquelle repräsentirt.

Als resultirende Intensität dieser vier Strahlen erhält man nach den gewöhnlichen Regeln:

$$(1)\qquad R^2 = A + B\Big\{ i\,i_1\,k\,k_1\,[k'^2\cos^2(\alpha+\beta) - k_1'^2\sin^2(\alpha+\beta)]\sin 2\beta\sin 2v\sin^2\frac{\Delta_o-\Delta_e}{2}$$
$$-(i^2k^2\cos^2 v - i_1^2k_1^2\sin^2 v)\,k'k_1'\sin 2\beta\sin 2(\alpha+\beta)\sin^2\frac{\Delta'_o-\Delta'_e}{2}$$
$$+ i\,i_1\,k\,k_1\,k'\,k_1'\sin 2(\alpha+\beta)\sin 2v\Big[\sin^2\beta\sin^2\frac{\Delta_o-\Delta_e-(\Delta'_o-\Delta'_e)}{2}$$
$$-\cos^2\beta\sin^2\frac{\Delta_o-\Delta_e+(\Delta'_o-\Delta'_e)}{2}\Big]\Big\},$$

wo A eine von den Verzögerungsphasen unabhängige Function von B, i, i_1, k, k_1, k', k'_1, α, β, v. Damit nun unter übrigens gleichen Umständen die Interferenzfarben am deutlichsten werden und so ihr Verschwinden schärfer beurtheilt werden kann, hat man $\alpha = 0$ oder 90° und $\beta = 45^\circ$ zu setzen. Alsdann vereinfacht sich vorstehender Ausdruck zu:

$$(2)\qquad R^2 = A + B\Big\{ i\,i_1\,k\,k_1\,(k'^2 - k_1'^2)\,\tfrac{1}{2}\sin 2v\sin^2\frac{\Delta_o-\Delta_e}{2}$$
$$-(i^2k^2\cos^2 v - i_1^2k_1^2\sin^2 v)\,k'k'_1\sin^2\frac{\Delta'_o-\Delta'_e}{2}$$
$$+ i\,i_1\,k\,k_1\,k'k'_1\,\tfrac{1}{2}\sin 2v\Big[\sin^2\frac{\Delta_o-\Delta_e-(\Delta'_o-\Delta'_e)}{2}$$
$$-\sin^2\frac{\Delta_o-\Delta_e+(\Delta'_o-\Delta'_e)}{2}\Big]\Big\}.$$

In diesem Ausdrucke sind es bloſs die mit dem Factor B versehenen periodischen Glieder, welche die Interferenzfarben bedingen, und zwar repräsentirt das erste Glied in der Klammer die durch das Kalkspathrhomboëder für sich

bedingte Interferenzerscheinung, das zweite diejenige der Krystallplatte des Polariskops für sich und endlich das dritte Glied Interferenzphänomene, welche durch die gleichzeitige Wirkung des Rhomboëders und der Krystallplatte erzeugt werden.

Für den Fall, dafs wir es mit *weifsem* oder überhaupt *nicht homogenem Lichte* zu thun haben, ist aber bekannt, dafs eine dicke, unter irgend einem Winkel zur optischen Axe geschnittene Krystallplatte keine Interferenzfarben zeigt, indem die Wegdifferenz der interferirenden Strahlen so grofs wird, dafs die Maxima und Minima für die einzelnen Farben zu nahe zusammenfallen. Da diefs ganz besonders vom Kalkspathe wegen seiner starken Doppelbrechung gilt, so wird also auch im vorliegenden Falle die Verzögerungsphase im Kalkspathrhomboëder $\varDelta_{e}-\varDelta_{o}$ so grofs seyn, dafs wir von daher keine Interferenzfarben mehr erkennen können. Für die Krystallplatte *KK* dagegen soll eben die Verzögerungsphase $\varDelta'_{e}-\varDelta'_{o}$ so klein seyn, dafs wir deutliche Interferenzfarben erhalten. Wenn aber $\varDelta'_{e}-\varDelta'_{o}$ klein ist gegenüber $\varDelta_{e}-\varDelta_{o}$, so werden offenbar $\varDelta_{e}-\varDelta_{o}-(\varDelta'_{e}-\varDelta'_{o})$ und $\varDelta_{e}-\varDelta_{o}+(\varDelta'_{e}-\varDelta'_{o})$ wenig von einander verschieden und immer noch so grofs seyn, dafs im nicht homogenen Licht keine Farbenerscheinung dadurch bedingt wird. Sowohl das erste als dritte Glied in der Klammer tragen folglich zu der Interferenzerscheinung, die wir sehen, nichts bei, sondern es ist dieselbe blofs durch das zweite Glied bedingt, d. h. wir bemerken blofs das Interferenzphänomen, welches das Polariskop für sich allein giebt. Damit auch dieses verschwinde, ist nur nöthig, dafs der Factor des zweiten Gliedes gleich Null werde, d. h. dafs man habe:

$$i^2 k^2 \cos^2 v = i_1{}^2 k_1{}^2 \sin^2 v, \quad \text{oder} \quad \frac{i^2}{i_1{}^2} = \frac{k_1{}^2}{k^2} \operatorname{tang}^2 v.$$

Nun verhalten sich aber in ein und demselben Medium die Quadrate der Amplituden wie die Intensitäten; also wird man auch als Bedingung für das Verschwinden der Farben haben:

$$(3) \qquad \frac{J^2}{J_1^2} = \frac{k_1^2}{k^2} \operatorname{tang}^2 v = C \operatorname{tang}^2 v,$$

d. h. wenn wir den Winkel v der Polarisationsebene des Polarisators mit dem Hauptschnitt des Kalkspathrhomboëders durch Drehen des ersteren so lange verändern, bis die Interferenzfarben im Polariskope verschwinden, so ist das Verhältnifs der Lichtintensitäten der beiden Lichtquellen gleich dem Quadrat der trigonometrischen Tangente dieses Winkels multiplicirt mit einer gewissen Gröfse C, die zu bestimmen ist, wenn wir das Gesetz kennen, nach welchem ein polarisirter Lichtstrahl beim senkrechten Hindurchgang durch das Kalkspathrhomboëder sich zwischen dem gewöhnlich und ungewöhnlich gebrochenen Strahle theilt. Diese Bestimmung werde ich im zweiten Abschnitt theoretisch und experimentell auszuführen suchen.

Um zu entscheiden, ob auch für *homogenes Licht* die vorstehende einfache Bedingung für das Verschwinden der Farben Gültigkeit besitze, habe ich auf zweierlei Weise mit homogenem Lichte operirt. Das Sonnenlicht wurde vermittelst eines Silbermann'schen Heliostaten horizontal durch eine von s'Gravesande'schen Schneiden gebildete Spalte in ein dunkles Zimmer geleitet und fiel in ungefähr 2^m Distanz auf einen undurchsichtigen Schirm mit einer zweiten, der ersteren parallelen Spalte; hinter diesem Schirm befand sich der Zerlegungsapparat, bestehend in drei grofsen Flintglasprismen, welche in geeigneter Weise auf einer Metallplatte aufgestellt sind und vermittelst Correctionsschrauben, sowohl in Bezug auf ihre Axen einander parallel gemacht, als auch auf das Minimum der Ablenkung eingestellt werden können. Das durch die Prismen erzeugte Spectrum wurde endlich in ungefähr 2^m Distanz von denselben auf einen mit feinem geölten Papier bespannten Rahmen projicirt und der Apparat gegen diesen Schirm gerichtet. Da das Spectrum bei dieser Anordnung des Versuches etwas lichtschwach war, so wurde bei einem späteren Versuch die zweite Spalte durch eine achromatische Linse ersetzt, in deren Focus die erste Spalte sich befand und der mit

einem kleinen Fernrohr versehene photometrische Apparat dann unmittelbar hinter den Prismen aufgestellt. Die Untersuchung ergab in beiden Fällen, dafs das Kalkspathrhomboëder auch im homogenen Licht für sich keinerlei Interferenzcurven zeige und dafs die Interferenzerscheinung der farbengebenden Krystallplatte im Polariskope durch das Kalkspathrhomboëder gar nicht verändert werde, und ebenfalls bei geeigneter Stellung des Polarisators ganz verschwinde. Der Apparat kann somit unter Benutzung der Formel (3) nicht blofs zur Vergleichung von gemischtem, sondern auch von homogenem Lichte gebraucht werden.

Eine analoge Untersuchung des allgemeinen Falls, wo das von den Flächen *AB* und *BC* herkommende Licht theilweise polarisirtes ist, giebt als Bedingungsgleichung für die Neutralisation i. e. das Verschwinden der Farben:

$$(4)\qquad \left[\frac{J^2}{2}+P^2\cos^2(\alpha-v)\right]k^2\cos^2 v = \left[\frac{J_1^2}{2}+P_1^2\cos^2(\alpha_1-v)\right]k_1^2\sin^2 v,$$

wo α und α_1 die Winkel darstellen, welche die Polarisationsebenen des polarisirten Lichts in den beiderlei Strahlen mit dem Hauptschnitt des Rhomboëders bilden, J^2 und J_1^2 die Intensitäten des natürlichen, P^2 und P_1^2 aber diejenigen des polarisirten Antheils in dem theilweise polarisirten einfallenden Lichte bezeichnen.

Behufs vollständiger Lösung der photometrischen Aufgabe in diesem allgemeinen Falle ist nun noch nöthig, die Verhältnisse von $\frac{J^2}{P^2}$ und $\frac{J_1^2}{P_1^2}$ vermittelst eines *Polarimeters* zu bestimmen. Unser Photometer kann leicht in ein solches verwandelt werden. Man hat nämlich zu dem Ende blofs vor dem Polarisator ein zweites, annähernd gleich dickes Kalkspathrhomboëder so anzubringen, dafs seine parallelen Begränzungsflächen ebenfalls senkrecht zur Sehaxe des Polariskops gerichtet sind und sein Hauptschnitt mit demjenigen des ersteren einen Winkel von 180° einschliefst. Dieses zweite Rhomboëder $R_1R_1R'_1R'_1$, Taf. V Fig. 6, soll

mit dem ersteren in dieser Lage fest verbunden seyn, während der Polarisator *PP* dazwischen wie früher um die Sehaxe drehbar bleiben soll. Bringt man nun vor dem vorderen Rhomboëder einen Schirm mit rechteckiger Oeffnung *oo* von solcher Querdimension an, dafs dasselbe zwei aneinandergränzende Bilder dieser Oeffnung erzeugt, so werden die durch diese Oeffnung senkrecht auf das Rhomboëder einfallenden Strahlen den in der Figur durch die punktirten Linien angedeuteten Weg durch den Apparat nehmen, und wir werden wieder in dem mit dem Polariskope zu untersuchenden Raume $\alpha\beta$ eine Mischung von senkrecht zu einander polarisirten Strahlen haben, deren Intensitätsverhältnifs durch Drehung des Polarisators *PP* um seine Axe geändert werden kann. Die Untersuchung des partiell polarisirten Lichts geschieht in der Weise, dafs man dasselbe durch die Oeffnung *oo* einfallen läfst, alsdann den ganzen Apparat um seine Axe so lange dreht, bis der Hauptschnitt des Rhomboëders mit der Polarisationsebene dieses Lichts zusammenfällt und darauf durch Drehung des Polarisators die Neutralisation herbeiführt.

Nach der beim Photometer auseinandergesetzten Methode findet man für diese Stellung des Polarisators folgende Bedingungsgleichung:

$$(5) \qquad P^2 = \frac{J^2}{2}\left(\frac{k_1^{\,2} k_1'^{\,2}}{k^2 k'^2} \operatorname{tang}^4 v - 1\right) = \frac{J^2}{2}(CC' \operatorname{tang}^4 v - 1),$$

wo P^2 die Intensität des polarisirten, J^2 diejenige des natürlichen Antheils im theilweise polarisirten Lichte, $\frac{k_1^{\,2}}{k^2} = C$ das Verhältnifs der Schwächungen, welche der ungewöhnlich und gewöhnlich gebrochene Strahl bei ihrem Durchgange durch das eine Rhomboëder in ihrer Intensität erfahren und $\frac{k_1'^{\,2}}{k_1^{\,2}} = C'$ die betreffende Gröfse für das andere Rhomboëder, endlich v wieder den Winkel des Rhomboëderhauptschnitts mit der Polarisationsebene des Polarisators *PP* darstellt [1]).

1) Das Princip dieses Polarimeters kommt überein mit dem von Bernard angegebenen, *Compt. rend.* *T.* 39 *p.* 775.

§. 2. **Beschreibung des ausgeführten Instruments.**

An unserem Instrument als Photometer, wie es Fig. 7 in perspectivischer, nach einer Photographie ausgeführten Zeichnung darstellt, lassen sich drei Haupttheile unterscheiden, der eigentlich photometrische Apparat, das Polariskop und eine Vorrichtung zur zweckmäfsigen Zuführung des Lichts der zu vergleichenden Lichtquellen. Diese drei Haupttheile sind gesondert in Fig. 8, *a*, *b*, *c* im Durchschnitt und in $\frac{1}{2}$ der natürlichen Gröfse dargestellt.

Der eigentlich photometrische Apparat besteht aus einer kürzeren cylindrischen Röhre *aa* Fig. 8*a*, welche in eine Kreisscheibe *bb* eingesetzt ist; über die beiderseits vorstehenden Enden sind zwei längere Röhrenstücke *dd* und $d_1 d_1$ geschoben, welche aufserhalb durch zwei diametral gegenüberstehende, um die Kreisscheibe herumgehende Bügel *c* und c_1 fest mit einander verbunden sind. Der eine dieser Bügel *c* dient zugleich einem Getriebe *ef* zum Halter, welches in ein auf der Kreisscheibe befestigtes Zahnrad *gg* eingreift, so dafs man durch Drehung des Getriebes mittelst des Knopfes *e* die Kreisscheibe und damit auch die innere Röhre *aa* in Rotation versetzen kann. Um die Gröfse dieser Drehung bestimmen zu können, ist am Rande der Scheibe *bb* eine Theilung in $\frac{1}{3}$'' auf Silber angebracht, an der man mittelst des feststehenden Nonius einzelne Minuten ablesen kann. Für die feineren Drehungen dient eine Micrometerschraube sammt Klemmvorrichtung, wie sie bei den Theodolithen üblich sind. In der Röhre *aa* steckt ein Foucault'scher Kalkspathpolarisator *hh*, der durch zwei Schrauben *i* und i_1 um eine auf der Ebene der Zeichnung senkrecht stehende Axe gedreht und so in seiner Doppelfassung justirt werden kann. In die Röhren *dd* und $d_1 d_1$ werden die beiden Kalkspathrhomboëder mit ihren besonderen Fassungen eingeschoben, wenn der Apparat als Polarimeter gebraucht werden soll. (Die Zeichnung stellt das Photometer dar, und daher ist das eine Rhomboëder fortgelassen.) Beide Rhomboëder sind übrigens ganz gleich gefafst, nämich in einen Messingcylinder *kk* mit ebenem Boden und

kreisförmiger excentrischer Oeffnung *ll* so gestellt, dafs die untere Basis diese Oeffnung zuschliefst, und dann in demselben mit Gyps festgegossen. Dieser Cylinder wird oben durch einen einzuschiebenden und vermittelst dreier seitlicher Schrauben zu befestigenden Deckel *mm* mit entsprechender excentrischer Oeffnung $l_1 l_1$ über der zweiten Basis des Rhomboëders verschlossen. Die drei vorstehenden Schraubenköpfe passen genau in drei Schlitze in der Röhre *dd* und ermöglichen so, das Rhomboëder, wenn es aus dem Apparat herausgenommen wird, nachher wieder genau in dieselbe Stellung zu bringen. Auf der entgegengesetzten Seite ist der Apparat durch einen Deckel *nn* verschlossen, dessen Oeffnung *oo* durch zwei Schieber beliebig verengt werden kann. Beim Gebrauch des Instruments als Polarimeter wird derselbe mit dem schmäleren Rande *pp* in den Deckel des hier einzuschiebenden Rhomboëders eingesetzt. Dieses zweite Rhomboëder greift in ähnlicher Weise mit den drei Schraubenköpfen seiner Fassung in Schlitze am Rande der Röhre $d_1 d_1$ ein. Um es dann gleichwohl mit dem ersten Rhomboëder in die erforderliche Parallelstellung der Hauptschnitte bringen zu können, besteht die Röhre $d_1 d_1$ aus zwei bei *qq* übereinandergeschobenen Stücken, die nach erfolgter Justirung durch eine Schraube *r* fest zu verbinden sind.

Auf das Ende der Röhre *dd* ist das Polariskop Taf. V Fig. 8*b* aufzuschrauben. Es besteht dasselbe aus zwei gekreuzten, unter 45° zur optischen Axe geschnittenen, je 2 Centm. dicken Quarzplatten *aa*, welche in einer Röhre *bb* gefafst sind und durch acht Correctionsschrauben *c* in einer umschliefsenden Röhre *dd* nach jeder Richtung justirt werden können. Auf das obere Ende dieser Röhre ist ein schwach vergröfserndes astronomisches Fernrohr *ee* (Objectiv von 33^{mm} Brennweite, Ocular von 24^{mm} Brennweite), das auf die Unendlichkeit eingestellt ist, aufgeschraubt. Es besitzt dasselbe ein justirbares Fadenkreuz *f*, zwischen demselben und dem Ocular eine unter 45° zur Axe geneigte Glasplatte *g*, aus ganz dünnem sogenanntem Birminghamer

Glas und eine seitliche durch einen Ring verschliefsbare Wandöffnung *k*, endlich vor dem Ocular ein Nicol'sches Prisma *hh* mit enger Ocularöffnung *i*. Die Röhre *dd* dieses Polariskop ist nicht unmittelbar an dem auf das obere Ende des Apparats 8*a* aufzuschraubenden Deckel *ll* befestigt, sondern an einer Metallplatte *mm*, welche mittelst der Schraube *n* zwischen zwei Schienen verschoben werden kann. Diese Verschiebbarkeit des Polariskops ist nothwendig, da, wie aus den Fig. 5 und 6 ersichtlich ist, das zu untersuchende Strahlenbüschel beim Polarimeter centrisch, beim Photometer aber excentrisch zu stehen kommt.

Der Gebrauch des Apparats als Photometer verlangt, dafs die von den beiden Lichtquellen beleuchteten Flächen in einer Geraden aneinanderstofsen, oder wenigstens nur einen sehr geringen Zwischenraum zwischen sich lassen. Um diefs für alle gegebenen Fälle leicht ermöglichen zu können, wird der Apparat Fig. 8*c* auf das Ende der Röhre $d_1 d_1$ des Photometers mittelst der Hülse *aa* aufgeschoben. An dieser Hülse ist vermittelst der durchbrochenen Platten *bb* ein würfelförmiger, innen geschwärzter Kasten *cc* befestigt, in welchem zwei rechtwinklichte Crownglasprismen *d* und d_1 auf kleinen Tischen so aufgestellt sind, dafs sie von aufsen auf denselben um Axen, die senkrecht stehen auf der Ebene der Zeichnung, mittelst eines Schlüssels gedreht und nach Entfernung des oberen Deckels auch ganz herausgenommen werden können, sodann sind auch diesen Axen, resp. den Tischen, von unten durch Correctionsschrauben beliebige Neigungen zu geben. Die beiden Prismen stofsen mit ihren einen Kanten nahezu aneinander, und diese Berührungskante fällt in die Mitte des Kastens. Derselbe besitzt nun ferner je in der Mitte der drei Seitenwände gleich grofse kreisförmige Oeffnungen mit entsprechenden Ansatzröhren e, e_1, e_2. Auf die beiden ersteren sind zwei weitere Kasten *f* und f_1 aufgeschoben, von denen jeder wieder ein rechtwinklichtes, allseitig justirbares Crownglasprisma *g* und g_1 enthält. Es sollen diese das durch die Oeffnungen *h* und h_1 einfallende Licht den ersteren Pris-

men zureflectiren. Die Ansatzröhren dieser letzteren Oeffnungen haben denselben äufseren Durchmesser wie die von e, e_1 und e_2, so dafs auf alle entweder Deckel wie bei e_2 oder wie bei h Halter ii für um stählerne Axen kk drehbare geölte Papierscheiben pp passen.

Das ganze Instrument ist endlich, wie die perspectivische Ansicht es zeigt, vermittelst eines die Röhre $d_1 d_1$ umschliefsenden Ringes an einem Dreifufse mit Stellschrauben so befestigt, dafs es sich centrisch um eine horizontale und excentrisch um eine verticale Axe drehen kann.

§. 3. Justirung und Gebrauch des Instruments.

Die erste Aufgabe ist, die optische Axe des Polariskopfernrohrs, mittelst dessen man die von der Savart'schen Doppelplatte erzeugten Interferenzfransen beobachtet, senkrecht auf die Begränzungsfläche $l_1 l_1$ des oberen Kalkspathrhomboëders zu stellen. Zu dem Ende entfernt man, nachdem man das Fernrohr ee abgenommen hat, den Doppelquarz aus der Röhre dd, schraubt das Fernrohr wieder auf und läfst nun durch die seitliche Oeffnung k entweder diffuses Himmelslicht oder das Licht einer Kerzenflamme auf den Spiegel g einfallen. Da das Fernrohr zur Beobachtung der Farbenfransen auf die Unendlichkeit eingestellt werden mufs, so erblickt man dann unmittelbar neben dem direct gesehenen Fadenkreuz sein von der ebenen Rhomboëderfläche reflectirtes Bild und kann daher durch Verschieben des Fadenkreuzes vermittelst der Justirungsschrauben eine vollständige Coïncidenz beider bewerkstelligen, in welchem Falle dann obige Bedingung erfüllt seyn wird. Man sieht dabei im Allgemeinen noch zwei andere, etwas schwächere Bilder, herrührend von der Reflexion der beiden gebrochenen Strahlen an der hinteren Fläche des Rhomboëders. Diese Bilder werden aber nach erfolgter Justirung des Fernrohrs ebenfalls mit dem Fadenkreuze coïncidiren, wenn die beiden Endflächen des Rhomboëders wirklich parallel sind, wie wir sie vorausgesetzt haben.

Nach dieser Operation wird der Doppelquarz wieder

eingesetzt und seinerseits so justirt, dafs er das vom Rhomboëder reflectirte Bild nicht ablenkt resp. das von seiner vorderen Fläche reflectirte Bild des Fadenkreuzes ebenfalls mit dem letzteren coïncidirt. Je nachdem nun der Apparat als Photometer oder als Polarimeter dienen soll, wird durch den Schieber *m* das Polariskop so gestellt, dafs das Fadenkreuz entweder den Zwischenraum zwischen dem gewöhnlich und ungewöhnlich gebrochenen Bilde eines über der Mitte der centrischen Oeffnung *oo* gespannten Fadens halbirt, oder mit dem gewöhnlich gebrochenen Bilde zusammenfällt [1]). Nach dieser Verschiebung ist es gut, sich durch Beobachtung des reflectirten Fadenkreuzes von der unveränderten Richtung der Polariskopaxe zu überzeugen. Das Foucault'sche Prisma soll so construirt und zu stellen seyn, dafs dasselbe beim Drehen um seine Axe keine Veränderung in der angegebenen relativen Stellung des Fadenkreuzes und jener Bilder des ausgespannten Fadens bewirkt.

Für den Gebrauch des Apparats als Polarimeter wird die Oeffnung *oo* so lange verkleinert, bis das eine oder andere Rhomboëder gerade zwei aneinanderstofsende, nicht übergreifende Bilder derselben erzeugt, sodann ein Faden über die Oeffnung ausgespannt und derselbe, sowie das untere Rhomboëder, um die Axe des Apparats so lange gedreht, bis beide Rhomboëder von diesem Faden genau übereinanderfallende Bilder geben; alsdann sind die Hauptschnitte beider Rhomboëder parallel. Um auch noch die Endflächen des unteren Rhomboëders senkrecht zur Polariskopaxe zu stellen, kann man nach Entfernung des Polarisators und ersten Rhomboëders wieder das reflectirte Bild des Fadenkreuzes beobachten; in diesem Falle ist dann aber die Polariskopaxe unverändert zu lassen und die bei sorgfältiger Ausführung des Apparats jedenfalls nur kleine noch nothwendige Correction durch Schrauben in der Seitenwand

1) Ein schwaches Ausziehen des Oculars ermöglicht beide, Fadenkreuz und Doppelbild des ausgespannten Fadens, zu gleicher Zeit hinlänglich deutlich behufs Ausführung dieser Justirung zu sehen.

der Röhre $d_1 d_1$, welche das Rhomboëder etwas neigen, zu bewerkstelligen. Bei den polarimetrischen Messungen soll endlich noch die Polarisationsebene des einfallenden Lichts bestimmt werden, damit man dann den Hauptschnitt der Rhomboëder damit zusammenfallend machen kann. Diefs kann auf zweierlei Weise geschehen. Entweder dreht man nach Entfernung der Rhomboëder und des Polarisators aus dem Apparat den letzteren um seine Axe so lange, bis im Polariskope die Farben verschwinden; bei dieser Stellung fällt dann der Hauptschnitt des Doppelquarzes mit der Polarisationsebene des einfallenden Lichts entweder zusammen, oder steht auf ihr senkrecht. Eine Drehung des ganzen Apparats um 45° wird folglich jene Polarisationsebene dem Hauptschnitt der Rhomboëder parallel machen oder darauf senkrecht stellen, da ja der Hauptschnitt der farbengebenden Krystallplatte 45° mit dem Rhomboëderhauptschnitt bilden soll. Um die geforderte Parallelstellung zu erhalten und nicht die zweite senkrechte Stellung, genügt es, ein gewöhnliches Polariskop zu Hülfe zu nehmen. Da bei dieser Methode eine Zerlegung des Apparats nothwendig ist, so dürfte folgende andere vorzuziehen seyn, bei welcher alle Theile unverändert in ihrer Stellung gelassen werden können. Wir richten das Polarimeter zunächst nach einer Lichtquelle, welche nur natürliches Licht ausstrahlt und drehen nun den Polarisator, bis Neutralisation erfolgt. Es gilt dann die Bedingungsgleichung

$$\tang^4 v = \frac{k^2 k'^2}{k_1^2 k'^2_1}.$$

Ganz dieselbe Bedingung entspricht aber auch dem Verschwinden der Farben in dem Falle, wo das einfallende Licht im Azimuth 45° zum Hauptschnitt der Rhomboëder ganz oder theilweise polarisirt ist. Drehen wir somit bei der soeben ermittelten Stellung des Polarisators den ganzen Apparat um seine Axe, bis auch bei einfallendem partiell polarisirtem Licht Neutralisation eintritt, so wissen wir, dafs jetzt die gesuchte Polarisationsebene 45° mit dem Rhomboëderhauptschnitt einschliefst, und wir haben daher nur

noch den ganzen Apparat um 45° um seine Axe zu drehen — nach welcher Seite lehrt wieder ein Hülfspolariskop —, um den Apparat in die geforderte Stellung für die Messung gebracht zu haben.

Den Gebrauch des Prismenapparats Fig. 8*c* für photometrische Zwecke wird die Erörterung einiger specieller Fälle am deutlichsten zeigen. Sind z. B. zwei gleichförmig leuchtende oder erleuchtete Flächen, welche in einer Geraden zusammenstofsen, mit einander zu vergleichen, so richtet man die Axe des Apparats gegen diese Gränze, nachdem man die beiden Prismen d und d_1 entfernt, den Deckel bei e_2 abgenommen, dagegen h und h_1 verschlossen hat, und dreht darauf den Apparat in der haltenden Hülse, bis der Rhomboëderhauptschnitt auf jener Gränzlinie senkrecht steht. Sind die beiden leuchtenden oder erleuchteten Flächen durch einen mäfsigen Zwischenraum getrennt, so wird der Prismenapparat in der Zusammensetzung, wie ihn Fig. 8*c* zeigt, gebraucht, e_2 geschlossen und h und h_1 ganz geöffnet, die Prismen geben dann zwei aneinanderstofsende Bilder der zu vergleichenden Lichtquellen. Um in diesem Falle den Einflufs einer allfälligen verschiedenen Schwächung des Lichts durch die Prismen rechts und links zu eliminiren, hat man blofs eine zweite Messung zu machen, nachdem man den Prismenapparat um 180° um die Instrumentaxe gedreht hat, und aus beiden Beobachtungen das Mittel zu nehmen. Stehen die beiden zu vergleichenden Lichtquellen einander diametral gegenüber, so stellt man den Apparat mitten zwischen beide und entfernt die beiden Prismenkasten f und f_1. Eine allfällige verschiedene Lichtschwächung durch die beiden Prismen wird auch hier auf die eben angedeutete Weise unschädlich zu machen seyn. — Hat man leuchtende Punkte oder Linien oder die Totalwirkung ungleichförmig erleuchteter oder leuchtender Flächen, wie z. B. von Flammen, zu vergleichen, so müssen von denselben durch Diffusion bei der Reflexion an dickem weifsen Papier, oder beim Durchgang durch geöltes Papier oder mattgeschliffenes Glas gleichförmig erleuchtete Flächen

erzeugt werden. Die diffuse Reflexion oder Refraction in einer nahestehenden, ruhenden Papierscheibe ist dabei in der Regel zur Herstellung einer völligen Gleichförmigkeit der erleuchteten Fläche nicht genügend. Man mufs dann, wie es meines Wissens bei photometrischen Untersuchungen zuerst O. Hagen [1]) gethan hat, die Papierscheibe von der Hand oder durch ein Uhrwerk in rasche Rotation um eine durch ihre Mitte gehende Axe versetzen. In der Fig. 8*c* ist, wie schon erwähnt, bei der Oeffnung *h* eine solche um eine Axe drehbare Scheibe dargestellt; auch in der perspectivischen Zeichnung sind die Scheiben vor beiden Oeffnungen zu erkennen. Eine verschiedene Schwächung des Lichts durch zwei verschiedene Scheiben, die vor zwei verschiedenen Oeffnungen des Prismenapparats angebracht sind, kann durch eine Doppelbeobachtung auf analoge Weise wie bei den Prismen aus dem Endresultate eliminirt werden.

Streng genommen ist unser Apparat, wie wir später sehen werden, blofs zur Vergleichung gleichartiger homogener Lichtquellen zu benutzen; indessen stöfst der Gebrauch desselben auch bei gleichartigem, gemischtem Lichte in der Praxis auf keinerlei Schwierigkeiten und erleidet dabei auch die Genauigkeit der Messung keinen Eintrag. Sind endlich verschieden gefärbte, nicht homogene Lichtquellen mit einander zu vergleichen, so besteht die streng wissenschaftliche Methode der Vergleichung darin, dafs man, wie schon Govi [2]) vorgeschlagen hat, von den beiden Lichtquellen vermittelst ein und desselben Prismas zwei aneinandergränzende Spectren derselben erzeugt und dann die Helligkeit der entsprechenden Theile derselben vergleicht. Unser Apparat eignet sich vorzüglich zur Ausführung dieser Messung. Man befestigt zu dem Ende den Theil 8*c* an einem besonderen Stativ und schiebt in die Röhre *aa* eine andere ein, welche an ihrem inneren Ende eine horizontale Spalte, am äufseren eine um ihren Focus von dieser Spalte abstehende achromatische Linse enthält. An derselben Röhre wird hin-

1) Diese Ann. Bd. 106 S. 42.

2) *Compt. rend. t.* 50 *p.* 156.

ter der Linse das analysirende Prisma so befestigt, dafs seine brechende Kante horizontal liegt und es um eine horizontale Axe drehbar ist. Die aus dem Prisma schief nach oben austretenden zerstreuten Strahlen kann man dann unmittelbar zum Photometer gelangen lassen, wo das Polariskopfernrohr ein scharfes Bild des Spectrums giebt. Da nun die eine Hälfte der Spalte von der einen, die andere von der anderen Lichtquelle beleuchtet wird, wenn man die Strahlen resp. durch die Oeffnungen h und h_1 einfallen läfst, so kann also die Neutralisation in verschiedenen Theilen der aneinandergränzenden Spectra beider Lichtquellen leicht beobachtet werden.

Es dürfte hier am Platze seyn, noch einer unmittelbaren Vergleichung verschieden gefärbter Lichtquellen vermittelst unseres Apparats zu erwähnen, welche sich mir bei der photometrischen Vergleichung von Stearinkerzen mit Photogenlampen und elektrischen Lampen ergab. Es ist dieselbe allerdings nicht eine streng wissenschaftliche, reicht aber für gewöhnliche technische Untersuchungen jedenfalls aus. In der Technik kommt es nämlich in der Regel blofs darauf an, diejenigen Strahlen der beiden wenig verschieden gefärbten Lichtquellen, welche für das Auge die hellsten sind, i. e. die gelben und grüngelben Strahlen des Spectrums, mit einander zu vergleichen. Während nun bei den gewöhnlichen Photometern der unmittelbare Vergleich verschieden gefärbter Lichtquellen fast unmöglich ist, indem das Auge bei verschiedener Farbennüance nur sehr unsicher die Gleichheit der hellsten Strahlen beurtheilt, macht das bei unserem Photometer und überhaupt bei allen Polarisationsphotometern keine grofse Schwierigkeit. Allerdings verschwinden in diesem Falle die Interferenzfarben im Polariskop bei keiner Stellung des Kalkspathpolarisators ganz, indem, wenn für eine gewisse Farbe die Bedingung der Neutralisation erfüllt ist, sie für die anderen nicht auch erfüllt seyn wird; man findet indessen beim Drehen des Polarisators stets, dafs die übrig bleibenden Interferenzfarben bei einer gewissen Stellung ein Minimum der Intensität er-

reichen. Alsdann neutralisiren sich aber offenbar die hellsten Theile der Spectren beider Lichtquellen; indem wir also diese Minimumstellung beobachten, werden wir daraus das Intensitätsverhältnifs der für das Auge hellsten Strahlen beider Lichtquellen berechnen können, worauf es eben ankommt. Auf diesen Vorzug der Polarisationsphotometer vor den gewöhnlichen Photometern ist, meines Erachtens, bis dahin nicht genug aufmerksam gemacht worden.

§. 4. Fehlerquellen und Leistungsfähigkeit des Instrumentes.

Die Theorie unsers Instrumentes verlangt zunächst, dafs die Ein- und Austrittsflächen des Lichts bei den Kalkspath-Rhomboëdern plan und einander parallel seyen. Schon die Beobachtung des von den Hinterflächen der Rhomboëder reflectirten Fadenbildes zeigte, dafs die Abweichung der Flächen vom Parallelismus jedenfalls gering sey. Eine besondere Messung vermittelst eines Malus'schen Goniometers, dessen Nonien 10" ablesen lassen, ergab beim einen Rhomboëder eine Abweichung von 20", beim andern eine solche von 30". Diese Fehler können daher jedenfalls auf das Resultat keinen erheblichen Einflufs haben. Auch die Planität der Flächen erwies sich als ganz befriedigend, indem von entfernten Gegenständen nach der Reflexion an denselben noch ganz scharfe Bilder in einem 40 Male vergröfsernden Fernrohre erhalten wurden [1]).

Es soll ferner die Fernrohraxe des Polariskops auf den Endflächen der Rhomboëder senkrecht stehen. Diese Bedingung kann durch Beobachtung des reflectirten Fadenbildes in aller Schärfe erfüllt werden und da man dieselbe leicht vor jeder Beobachtung schnell anstellen kann, so bedarf dieser Fehler keiner weitern Berücksichtigung.

Die Theorie setzt endlich noch voraus, dafs die Strahlen von den beiden Lichtquellen beim Durchgang durch den Apparat bis zu der dem Auge nächsten Fläche des

1) Diese Kalkspath-Rhomboëder von untadelhafter Reinheit und höchst vollkommener Politur sind sammt ihren Fassungen von Hrn. Mechaniker und Optiker Bötticher in Berlin verfertigt worden.

Rhomboëders, von wo an sie dann gemischt bleiben, keinerlei Aenderung in ihrem Intensitätsverhältnifs erfahren, aufser der im Kalkspath-Rhomboëder, welche wir in Rechnung gebracht haben. Es wäre nun aber gedenkbar, dafs die Strahlen von der Lichtquelle J her beim Durchgang durch den Polarisator und Eintritt in das Rhomboëder in Folge von Politur- oder anderweitigen Verschiedenheiten an benachbarten Stellen, sey es nun der Oberfläche oder im Innern, eine andere Veränderung erfahren würden als die von J_1 her. Der Einflufs solcher Verschiedenheiten kann indessen ermittelt und aus dem Resultate eliminirt werden, wenn man die Messung wiederholt, nachdem man sowohl das Kalkspath-Rhomboëder als auch den Kalkspath-Polarisator in ihren Fassungen um 180° gegreht hat, und dann das Mittel aus beiden Messungen nimmt.

Allfällige Theilungs- und Excentricitätsfehler können hier, wo es sich blofs darum handelt, noch ganze Minuten zu bestimmen, nicht in Betracht kommen.

Es bleibt somit als einzige zu berücksichtigende Fehlerquelle der Beobachtungsfehler übrig. Wir erhalten ihn, wenn wir bei ganz constantem Verhältnifs der Lichtintensitäten mehrmals nacheinander den Polarisator durch Drehung auf den Punkt einstellen, wo für unser Auge die Farben im Polariskope verschwinden und jedesmal den Winkel v ablesen; die Differenz zwischen diesen einzelnen Ablesungen repräsentirt den Beobachtungsfehler. Die Gröfse desselben hängt aufser von der Lichtstärke, der Empfindlichkeit des Auges und dem Schutz desselben vor Seitenlicht wesentlich von der Beschaffenheit des Polariskops ab. Unter allen mir bekannten Polariskopen habe ich dasjenige von Savart als das tauglichste erfunden. Es wurden dazu Quarzplatten von 2 Centm. Dicke genommen, um trotz der Beobachtung der Interferenzfarben mit einem vergröfsernden Fernrohr doch noch ein System feiner, scharfer Fransen zu erhalten. Das Auslöschen solcher kann nämlich viel schärfer beurtheilt werden als das von stark vergröfserten, dann aber auch verwaschenen und undeutlichen Farben-

fransen. Fig. 5 *a* stellt das Fransensystem dar, welches das Polariskop zeigt, sammt dem darauf projicirten Fadenkreuz. Beim Drehen des Polarisators verschwindet dasselbe nicht ganz, sondern es geht blofs ein farbloser Streifen über das Gesichtsfeld hin, der complementär gefärbte Fransensysteme trennt. Man liest den Nonius ab, wenn der farblose Streifen mit seiner Mitte gerade auf den Durschschnitt der Faden im Fadenkreuze fällt, wie diefs Fig. 9 *b* Taf. V darstellt. Für mein Auge, wenn es nicht ermüdet und gehörig vor Seitenlicht geschützt ist — was z. B. in einem hellen Raume durch Befestigung eines conischen Schirms an der Ocularröhre und mit einem dunklen Tuch, das den Kopf einhüllt, zu erreichen ist — beträgt so bei gleicher Intensität der beiden Lichtquellen und bei mittlerer Helligkeit, wie sie z. B. das diffuse Himmelslicht besitzt, der Beobachtungsfehler bei meinem Apparate 1 bis 2'. Aus diesem Beobachtungsfehler ergiebt sich aber leicht die entsprechende Genauigkeit in der Bestimmung des Verhältnisses der Lichtintensitäten. Wenn man nämlich unsere für das Photometer geltende Formel (3):

$$\frac{J^2}{J_1^2} = C \operatorname{tang}^2 v$$

nach v differentiirt, so kommt:

$$d\frac{J^2}{J_1^2} = C\frac{2 \operatorname{tang} v}{\cos^2 v}\, dv.$$

Setzt man hier den einer bestimmten Stellung v des Polarisators zukommenden Beobachtungsfehler ein, so ergiebt sich daraus der dem letztern entsprechende Fehler in Bestimmung des Verhältnisses der Lichtintensitäten. Angenommen die unbekannte Constante C sey $= 1$ (von welchem Werthe sie in der That nicht sehr abweicht) und der Beobachtungsfehler sey 1', also $dv =$ arc. 1', so ergiebt sich für:

v	$\frac{J^2}{J_1^2}$	$d\frac{J^2}{J_1^2}$
30°	0,3333	0,00045
45	1,0000	0,00116
60	3,0000	0,00403

Hieraus folgt, dafs meinem Beobachtungsfehler von 1 bis 2' für Werthe von v, welche zwischen 30 bis 40° variiren, eine Genauigkeit von $\frac{1}{1000}$ bis $\frac{2}{1000}$ in der Bestimmung des Verhältnisses der Lichtintensitäten bei einmaliger Einstellung entspricht. Bei einer vollständigen Messung werden nun aber jedenfalls vier Einstellungen gemacht, nämlich in jedem Quadranten eine. Denn zwei Einstellungen in benachbarten Quadranten sind, wie wir gesehen haben, nothwendig, um von der unbekannten Normalstellung unabhängig zu werden, und zwei andere in den diametral gegenüberliegenden Quadranten, wobei dann der Polarisator je eine um 180° verschiedene Stellung hat, bezwecken die Elimination allfälliger Ungleichartigkeiten im Polarisator. Nimmt man das Mittel aus diesen Beobachtungen, so steht zu erwarten, dafs dasselbe auch minder Geübten das Intensitätsverhältnifs bis auf $\frac{1}{1000}$ genau gebe.

Die Erfahrung hat mir ferner gezeigt, dafs es nicht räthlich ist, bei kleinern oder gröfsern Winkeln v als die oben betrachteten Gränzwerthe von 30 und 60° Messungen anzustellen, indem dann die Unsicherheit sehr viel gröfser wird. Sollte daher das Intensitätsverhältnifs 1 : 3 bei den zu vergleichenden Lichtquellen überschritten werden, so mufs man zu weitern Hülfsmitteln seine Zuflucht nehmen, um das Intensitätsverhältnifs in genau zu bestimmender Weise verändern zu können. Ich werde bei später mitzutheilenden Untersuchungen derartiger Hülfsmittel näher erwähnen.

In ähnlicher Weise können wir auch die Leistungsfähigkeit des Polarimeters ermitteln. Die Formel (5) für dasselbe:

$$\frac{P^2}{J^2} = \frac{1}{2}(CC' \operatorname{tang}^4 v - 1)$$

giebt nach v differentiirt:

$$d\frac{P^2}{J^2} = 2\frac{\operatorname{tang}^3 v}{\cos^2 v} CC'\, dv.$$

Setzen wir hier wieder annäherungsweise: $C = C' = 1$, so ergiebt sich für $v = 52° 46' 16''$.

$$\frac{P^2}{J^2} = 1, \quad d\frac{P^2}{J^2} = 12{,}45\,dv,$$

soll also bei der Bestimmung des Verhältnisses von P^2 zu J^2 ebenfalls eine Genauigkeit von $\frac{1}{1000}$ erhalten werden, so darf der Beobachtungsfehler bloſs $\frac{1}{3}'$ betragen. Eine weitere Erörterung der Fehler des Polarimeters würde hier zu weit führen und ich verschiebe sie daher bis zur Mittheilung von gewissen Anwendungen desselben.

II. Untersuchung über das Gesetz, nach welchem ein vollständig polarisirter Lichtstrahl beim senkrechten Durchgang durch eine von parallelen Flächen begränzte Krystallplatte zwischen dem gewöhnlich und ungewöhnlich gebrochenen Strahle sich theilt.

Der Erste, der ein bestimmtes Gesetz für das Verhältniſs der Lichtintensitäten des gewöhnlich und ungewöhnlich gebrochenen Strahls aufstellte, ist Malus gewesen. In seiner »*Théorie de la double refraction*«[1]) nimmt er nämlich an, daſs, wenn ein natürlicher Lichtstrahl von der Intensität Q senkrecht auf eine Seite eines von seinen natürlichen Bruchflächen begränzten Kalkspath-Rhomboëders einfalle, alsdann die Intensität der beiden austretenden Strahlen gegeben sey durch:

$$F_o = m\frac{Q}{2} \text{ und } F_e = m\frac{Q}{2},$$

wo F_o die Intensität des gewöhnlich und F_e diejenige des ungewöhnlich gebrochenen Strahls, m die Schwächung beim Durchgange bezeichnet. Nach dem senkrechten Durchgang durch ein zweites gleiches Rhomboëder, dessen Hauptschnitt mit dem des ersten einen Winkel i einschlieſst, sollen dann die Intensitäten der vier Strahlen, nämlich des gewöhnlich und ungewöhnlich gebrochenen, im zweiten Rhomboëder herrührend vom gewöhnlich gebrochenen im ersten: F_{oo} und F_{oe} und der betreffenden Strahlen, die vom ungewöhnlich gebrochenen im ersten Rhomboëder herstammen: F_{eo} und F_{ee} seyn:

1) *Mémoires présentés par divers savants; t.* 2, *p.* 303. *Paris* 1811.

$$F_{oo} = \frac{Q}{2} m^2 \cos^2 i, \quad F_{oe} = \frac{Q}{2} m^2 \sin^2 i,$$

$$F_{eo} = \frac{Q}{3} m^2 \sin^2 i, \quad F_{ee} = \frac{Q}{2} m^2 \cos^2 i.$$

Malus giebt nicht an, ob er durch eigentlich photometrische Messungen zu diesem Gesetze gelangt sey. Haben ihn aber blofs theoretische Betrachtungen dazu geführt, so mufsten ihm jedenfalls für die Richtigkeit desselben die Beobachtungen zu sprechen scheinen, wonach in der That für $i = 0$: F_{oo} und F_{ee} ein Maximum erreichen und F_{oe} und F_{eo} gleich Null werden, ferner für $i = 90^\circ$: F_{oo} und F_{ee} gleich Null werden, dagegen F_{oe} und F_{eo} einen Maximumswerth erlangen, endlich für $i = 45^\circ$ die unmittelbare Vergleichung mit blofsem Auge eine gleiche Intensität aller vier Bilder zu ergeben scheint. Dafs Malus wirklich diese Beobachtungen als Bestätigung seines Gesetzes betrachtete, scheint auch Arago, der sich zuerst wieder damit befafste, anzunehmen; wenigstens sprechen dafür seine Aeufserungen in den *Mémoires scientifiques t. I, p.* 153 *et* 154. Die Bestätigung des Malus'schen Gesetzes durch Beobachtungen für die zwei Gränzfälle und eine mittlere Stellung haben indessen Arago nicht genügt und er suchte daher dasselbe auch für zwischenliegende Werthe von i unter Benutzung seines Polariskops, Glassatzpolarimeters und eines eigenthümlichen photometrischen Apparats zu prüfen, wobei er sich darauf stützte, dafs für $i = 45^\circ$ oder bei einfallendem natürlichen Licht wirklich die beiderlei Strahlen genau gleich intensiv seyen. Die Messungen, welche Laugier und Petit[1]) im Auftrage von Arago ausführten, bestätigten das Malus'sche Gesetz mit einer Genauigkeit von ungefähr $\frac{1}{50}$ des Intensitätsverhältnisses der beiden Strahlen; bei der Untersuchung mit dem Polariskop konnte ebenso für $i = 45^\circ$ eine Verschiedenheit in der Intensität der gewöhnlich und ungewöhnlich gebrochenen Strahlen nicht entdeckt werden. Die hiebei benutzte doppelbrechende Platte war aus *Bergkrystall* geschnitten. Arago

1) *Oeuvres de Fr. Arago, Mémoires scientifiques t. I, p.* 179 *et* 180.

und Andere scheinen damit das Malus'sche Gesetz auch für andere doppelbrechende Körper wie z. B. den Kalkspath als bestätigt betrachtet zu haben. Es beweisen diefs die mannichfachen Anwendungen, welche aufser Arago [1]) auch andere Physiker davon gemacht haben. So benutzten es Beer [2]) und O. Hagen [3]) bei Untersuchungen über die Absorption des Lichts in Krystallen, Provostaye und Desains [4]) bei der Vergleichung des Lichtausstrahlungsvermögens glühender Körper.

Vermittelst unsers Instruments läfst sich nun das Malus'sche Gesetz in einem speciellen Falle mit grofser Schärfe prüfen. Richtet man nämlich dasselbe gegen eine ganz gleichmäfsig beleuchtete Wand, so dafs man hat: $J^2 = J_1^2$, so mufs zufolge der Gleichung (3) der Neutralisationswinkel v gegeben seyn durch:

$$\tang^2 v = \frac{1}{C}.$$

Wenn aber das Malus'sche Gesetz richtig ist, so soll $C = 1$ seyn und folglich der Neutralisationswinkel in unserem speciellen Falle gleich 45° werden. Ich habe auf zweierlei Weisen ganz gleichmäfsig beleuchtete Flächen hergestellt; einmal, wie ich schon oben andeutete, dadurch, dafs ich vor der Oeffnung des Photometers eine durchscheinende (geölte) Papierscheibe aufstellte, welche durch ein Uhrwerk sehr rasch gedreht wurde und in unmittelbarer Nähe des geöffneten Fensters sich befand. Sodann erzielte ich auch eine gleichmäfsige Beleuchtung, indem ich das von einem grofsen (4 Fufs ins Quadrat haltenden) weifsen Papierschirm reflectirte Sonnenlicht in einer Distanz von etwa 10 Fufs mit dem Apparate auffing. Bei dieser Entfernung des Schirms verwischen sich nämlich alle die kleinen Ungleichartigkeiten im Papier, und da derselbe auf der ringsum freien Terrasse der Berner Sternwarte nahezu senkrecht

1) *Oeuvres de Fr. Arago. Mémoires sur la photométrie.*
2) Diese Ann. Bd. 84 S. 37.
3) Diese Ann. Bd. 106 S. 33.
4) *Compt. rend. t.* 38 *p.* 977. Diese Ann. Bd. 93 S. 151.

gegen die Richtung der auffallenden Sonnenstrahlen aufgestellt war, so kann man jedenfalls eine gleichmäfsige Erleuchtung durch diese voraussetzen. Bei meinen ersten Versuchen erhielt ich zwar keine ganz constanten Resultate, doch waren die Werthe von v stets um Gröfsen von 45° verschieden, welche den Beobachtungsfehler bedeutend überstiegen. Ich schrieb diese Abweichung dem Umstande zu, dafs bei der damaligen Einrichtung des Apparats die optische Axe des Polariskops noch nicht justirbar war und daher zu vermuthen war, es stehe dieselbe nicht genau senkrecht auf den Begränzungsflächen des Rhomboëders. Beinahe wäre ich in denselben Fehler wie O. Hagen [1]) verfallen, der unter Voraussetzung der Richtigkeit des Malus'schen Gesetzes die senkrechte Stellung der Sehaxe danach beurtheilte, dafs für ein Azimuth $v = 45°$ die beiden Bilder einer Oeffnung gleich hell erscheinen mufsten. Nachdem indessen der Apparat die vollkommnere, oben beschriebene Einrichtung erhalten hatte, so dafs man leicht vor jedem Versuche die optische Axe senkrecht zu den Rhomboëderflächen stellen konnte, erhielt ich als Mittel aus je zwei Einstellungen in jedem Quadranten an einer Reihe verschiedener Tage Werthe für v, welche im Maximum um nicht mehr als 2 Minuten von einander abwichen. Aus diesen Resultaten ergiebt sich als mittlerer Werth für:

$$J^2 = J_1^2: \quad v = 44° \, 36'$$

mit einem mittleren Fehler von $\pm 30''$. Es weicht somit dieses Beobachtungsresultat von dem durch das Malus'sche Gesetz geforderten Werth um 24' ab; das ist aber eine Gröfse, welche den Betrag der möglichen Fehler weit übersteigt. Daher kann denn, wenigstens für den Kalkspath, das Malus'sche Gesetz nicht richtig seyn; es ist mit anderen Worten die Constante $C = \frac{k_1^2}{k^2}$ in der Gleichung (3) nicht gleich 1, sondern zufolge unserer Beobachtung:

$$C = \frac{1}{\operatorname{tang}^2 44° \, 36'} = 1{,}0283.$$

1) Diese Ann. Bd. 106 S. 44.

Es werden also auch bei senkrechtem Einfall von *natürlichem* Licht auf ein Kalkspathrhomboëder die von einer kleinen Oeffnung durch dasselbe erzeugten zwei Bilder nicht genau gleich hell, sondern um nahe $\frac{1}{33}$ in ihrer Intensität verschieden und zwar wird das gewöhnlich gebrochene Bild das schwächere seyn. Haidinger behauptet in der That, die beiden Bilder seyen nicht genau gleich hell. Bei Beobachtungen, die ich selbst in dieser Hinsicht anstellte, konnte ich, selbst wenn beide Bilder sich in einer Geraden berührten, nicht mit Sicherheit einen Unterschied constatiren. Auch andere Personen, denen ich die Erscheinung zeigte, erklärten die Bilder als gleich hell, nur mein Freund, Hr. Dr. Simmler, fand hie und da das gewöhnlich gebrochene Bild etwas schwächer. Es zeigt diefs, dafs die Empfindlichkeit unseres Auges in der unmittelbaren Beurtheilung der Gleichheit zweier Lichtintensitäten im Allgemeinen doch nicht so grofs ist, als man gewöhnlich annimmt.

Ueber die Bedeutung dieser Constanten C mufs uns nun die in der Einleitung erwähnte Theorie von Neumann Aufschlufs geben können. Ich werde hier kurz diejenigen Hauptresultate dieser Theorie, welche ich auf unsern speciellen Fall werde anzuwenden haben, mittheilen.

Wenn aus einem unkrystallinischen Medium ein in irgend einem Azimuth zur Einfallsebene vollständig polarisirter Lichtstrahl auf ein optisch einaxiges krystallinisches Medium einfällt und S die Componente der Amplitude desselben nach der Einfallsebene, P diejenige senkrecht zur Einfallsebene darstellt, so sind die Componenten der reflectirten Amplitude nach der Einfallsebene und senkrecht dazu: R_s und R_p, sowie die Amplituden D_o und D_e des gewöhnlich und ungewöhnlich gebrochenen Strahls leicht aus folgenden vier Gleichungen abzuleiten:

$$P + R_p = D_{\circ} \sin \alpha_{\circ} + D_{,} \sin \alpha_{,},$$
$$(S + R_s) \cos \varphi = D_{\circ} \cos \varphi_{\circ} \cos \alpha_{\circ} + D_{,} \cos \varphi_{,} \cos \alpha_{,},$$
$$(S - R_s) \sin \varphi = D_{\circ} \sin \varphi_{\circ} \cos \alpha_{\circ} + D_{,} \sin \varphi_{,} \cos \alpha_{,},$$
$$(P - R_p) \sin \varphi \cos \varphi = D_{\circ} \sin \varphi_{\circ} \cos \varphi_{\circ} \sin \alpha_{\circ} + D_{,} \sin \varphi_{,} \cos \varphi_{,} \sin \alpha_{,} \left[1 + \frac{\cos n_{,} (\sin^2 \varphi_{\circ}' - \sin^2 \varphi_{,})}{\sin n_{,} \sin \alpha_{,} \sin \varphi_{,} \cos \varphi_{,}}\right], \quad ^{1})$$

wo:

$$\sin \alpha_{\circ} = \frac{\sin \nu \sin \beta}{\sin n_{\circ}}, \quad \cos \alpha_{\circ} = -\frac{\cos \nu \sin \varphi_{\circ} - \sin \nu \cos \varphi_{\circ} \cos \beta}{\sin n_{\circ}},$$
$$\cos n_{\circ} = \cos \nu \cos \varphi_{\circ} + \sin \nu \sin \varphi_{\circ} \cos \beta,$$
$$\cos \alpha_{,} = \frac{\sin \nu \sin \beta}{\sin n_{,}}, \quad \sin \alpha_{,} = \frac{\cos \nu \sin \varphi_{,} - \sin \nu \cos \varphi_{,} \cos \beta}{\sin n_{,}}$$
$$\cos n_{,} = \cos \nu \cos \varphi_{,} + \sin \nu \sin \varphi_{,} \cos \beta,$$

ferner: φ, $\varphi_{\circ}$ und $\varphi_{,}$ die Winkel der einfallenden, der gewöhnlich und ungewöhnlich gebrochenen Wellenebene mit der Gränzebene beider Medien, ν den Winkel des Einfallsloths mit der optischen Axe des krystallinischen Mediums, β den Winkel des Hauptschnitts mit der Einfallsebene, endlich $n_{\circ}$ und $n_{,}$ die Winkel der gewöhnlich und ungewöhnlich gebrochenen Wellennormale mit der optischen Axe und $\alpha_{\circ}$ und $\alpha_{,}$ die Winkel der Polarisationsebenen des gewöhnlich und ungewöhnlich gebrochenen Strahls mit der Einfallsebene darstellen.

1) Die Verschiedenheit einiger Zeichen in diesen Formeln gegenüber denen im Neumann'schen Original erklärt sich durch eine etwas abweichende Annahme über die positive Bewegungsrichtung in den einzelnen Wellenebenen, die ich getroffen habe.

Aus diesen Gleichungen folgt nun z. B.:

$$D_{\prime}=\frac{2\sin\varphi\cos\varphi\sin n_{\prime}[P\sin(\varphi+\varphi_{\prime})\sin\nu\sin\beta-SK]}{\sin(\varphi+\varphi_{\prime})[\sin^2\nu\sin^2\beta\sin(\varphi+\varphi_{\prime})\cos(\varphi-\varphi_{\prime})+(\cos\nu\sin\varphi_{\prime}-\sin\nu\cos\varphi_{\prime}\cos\beta)K]},$$

$$D_{\prime}=\frac{2\sin\varphi\cos\varphi\sin n_{\prime}\sin(\varphi+\varphi_{\prime})[P(\cos\nu\sin\varphi_{\prime}-\sin\nu\cos\varphi_{\prime}\cos\beta)+S\cos(\varphi-\varphi_{\prime})\sin\nu\sin\beta]}{\sin(\varphi+\varphi_{\prime})[\sin^2\nu\sin^2\beta\sin(\varphi+\varphi_{\prime})\cos(\varphi-\varphi_{\prime})+(\cos\nu\sin\varphi_{\prime}-\sin\nu\cos\varphi_{\prime}\cos\beta)K]},$$

wo: $K=\cos\nu(\sin\varphi\cos\varphi\sin\varphi_{\prime}+\cos\varphi_{\prime}\sin^2\varphi_{\prime})-\sin\nu\cos\beta(\cos\varphi_{\prime}\sin\varphi\cos\varphi+\sin\varphi_{\prime}\cos^2\varphi_{\prime})$.

Will man aus den Amplituden die Intensitäten kennen lernen, so ist dabei zu beachten, dafs man innerhalb ein und desselben Mediums die Intensitäten zweier Strahlen sich wie die Quadrate ihrer Amplituden verhalten, in verschiedenen Medien aber diesen Quadraten noch gewisse Factoren beizufügen sind, die das Verhältnifs der in beiden Medien von den betreffenden Strahlen in Bewegung gesetzten Massen bezeichnen. So ist z. B. für das einfallende, das gewöhnlich und ungewöhnlich gebrochene Licht dieses Verhältnifs gegeben durch:

$$\sin\varphi\cos\varphi:\sin\varphi_{\prime}\cos\varphi_{\prime}:\sin\varphi_{\prime}\cos\varphi_{\prime}\left[1+\frac{\sin\alpha_{\prime}\cos n_{\prime}(\sin^2\varphi_{\prime}-\sin^2\varphi_{\prime})}{\sin n_{\prime}\sin\varphi_{\prime}\cos\varphi_{\prime}}\right].$$

Die Richtigkeit dieser Gesetze ist, wie in der Einleitung näher angegeben wurde, durch Beobachtungen von Neumann und A. Seebeck in einer Reihe von Specialfällen am Kalkspath bis auf ungefähr $\frac{1}{1000}$ der Intensität des einfallenden Lichts bestätigt worden.

Der Austritt des gewöhnlich und ungewöhnlich gebrochenen Strahls aus dem Krystall wird durch folgende Ausdrücke bestimmt. Für den auf die Austrittsfläche einfallenden Strahl mit der Amplitude $D_{\prime}$ findet man die Amplituden $R_{\prime\prime}$ und $R_{\prime\prime}$ des gewöhnlich und ungewöhnlich reflectirten Strahls und die Componenten $S_{\prime}$ und $P_{\prime}$ nach der Einfallsebene und senkrecht dazu von der Amplitude des ausgetretenen Strahls aus den vier Gleichungen:

$$P_{,} = D_{,} \sin\gamma_{,} + R_{\circ\circ} \sin\delta_{\circ\circ} + R_{,,} \sin\delta_{,,},$$

$$S_{,} \cos\psi'_{,} = D_{,} \cos\psi_{,} \cos\gamma_{,} + R_{\circ\circ} \cos r_{\circ\circ} \cos\delta_{\circ\circ} + R_{,,} \cos r_{,,} \cos\delta_{,,},$$

$$S_{,} \sin\psi'_{,} = D_{,} \sin\psi_{,} \cos\gamma_{,} - R_{\circ\circ} \sin r_{\circ\circ} \cos\delta_{\circ\circ} - R_{,,} \sin r_{,,} \cos\delta_{,,},$$

$$P_{,} \sin\psi'_{,} \cos\psi'_{,} = D_{,} \sin\psi_{,} \cos\psi_{,} \sin\gamma_{,} - R_{\circ\circ} \sin r_{\circ\circ} \cos r_{\circ\circ} \sin\delta_{\circ\circ} -$$
$$- R_{,,} [\sin r_{,,} \cos r_{,,} \sin\delta_{,,} - \operatorname{cotang} N_{,,} (\sin^2 r_{\circ\circ} - \sin^2 r_{,,})],$$

wo:

$$\sin\gamma_{,} = \frac{\sin\nu_{,} \sin\beta_{,}}{\sin n_{,}}, \quad \cos\gamma_{,} = -\frac{\cos\nu_{,} \sin\psi_{,} - \sin\nu_{,} \cos\psi_{,} \cos\beta_{,}}{\sin n_{,}}$$

$$\cos n_{,} = \cos\nu_{,} \cos\psi_{,} + \sin\nu_{,} \sin\psi_{,} \cos\beta_{,},$$

$$\sin\delta_{\circ\circ} = \frac{\sin\nu_{,} \sin\beta_{,}}{\sin N_{\circ\circ}}, \quad \cos\delta_{\circ\circ} = \frac{\cos\nu_{,} \sin r_{\circ\circ} + \sin\nu_{,} \cos r_{\circ\circ} \cos\beta_{,}}{\sin N_{\circ\circ}},$$

$$\cos N_{\circ\circ} = \cos\nu_{,} \cos r_{\circ\circ} - \sin\nu_{,} \sin r_{\circ\circ} \cos\beta_{,},$$

$$\cos\delta_{,,} = \frac{\sin\nu_{,} \sin\beta_{,}}{\sin N_{,,}}, \quad \sin\delta_{,,} = -\frac{\cos\nu_{,} \sin r_{,,} + \sin\nu_{,} \cos r_{,,} \cos\beta_{,}}{\sin N_{,,}},$$

$$\cos N_{,,} = \cos\nu_{,} \cos r_{,,} - \sin\nu_{,} \sin r_{,,} \cos\beta_{,},$$

ferner: $\psi_{,}$, $\psi'_{,}$, $r_{\circ\circ}$ und $r_{,,}$ die Winkel der einfallenden, gebrochenen und der beiden reflectirten Wellenebenen mit der brechenden Ebene, $\gamma_{,}$ den Winkel der Polarisationsebene des einfallenden Strahls $D_{,}$, $\delta_{\circ\circ}$ und $\delta_{,,}$ diejenigen der Polarisationsebenen der beiden reflectirten Strahlen mit der Einfallsebene darstellen und endlich $\nu_{,}$, $\beta_{,}$ und $n_{,}$ entsprechende Bedeutung wie oben haben, während $N_{\circ\circ}$ und $N_{,,}$ die Winkel der gewöhnlich und ungewöhnlich reflectirten Wellennormalen mit der optischen Axe bezeichnen.

Für den Austritt des ungewöhnlich gebrochenen Strahls mit der Amplitude $D_{,}$ gelten die Gleichungen:

$$P_{,} = D_{,} \sin\gamma_{,} + R_{,,} \sin\delta_{,,} + R_{,,,} \sin\delta_{,,,},$$

$$S_{,} \cos\psi'_{,} = D_{,} \cos\psi_{,} \cos\gamma_{,} + R_{,,} \cos r_{,,} \cos\delta_{,,} + R_{,,,} \cos r_{,,,} \cos\delta_{,,,},$$

$$S_{,} \sin\psi'_{,} = D_{,} \sin\psi_{,} \cos\gamma_{,} - R_{,,} \sin r_{,,} \cos\delta_{,,} - R_{,,,} \sin r_{,,,} \cos\delta_{,,,},$$

$$P_{,} \sin\psi'_{,} \cos\psi'_{,} = D_{,}[\sin\psi_{,} \cos\psi_{,} \sin\gamma_{,} + \text{cotang}\, n_{,} (\sin^2 r_{,,} - \sin^2\psi_{,})] - R_{,,} \sin r_{,,} \cos r_{,,} \sin\delta_{,,} -$$
$$- R_{,,,} [\sin r_{,,,} \cos r_{,,,} \sin\delta_{,,,} + \text{cotang}\, N_{,,,} (\sin^2 r_{,,,} - \sin^2 r_{,,})],$$

wo

$$\cos\gamma_{,} = \frac{\sin\nu_{,} \sin\beta_{,}}{\sin n_{,}}, \quad \sin\gamma_{,} = \frac{\cos\nu_{,} \sin\psi_{,} - \sin\nu_{,} \cos\psi_{,} \cos\beta_{,}}{\sin n_{,}},$$

$$\cos n_{,} = \cos\nu_{,} \cos\psi_{,} + \sin\nu_{,} \sin\psi_{,} \cos\beta_{,},$$

$$\sin\delta_{,,} = \frac{\sin\nu_{,} \sin\beta_{,}}{\sin N_{,,}}, \quad \cos\delta_{,,} = \frac{\cos\nu_{,} \sin r_{,,} + \sin\nu_{,} \cos r_{,,} \cos\beta_{,}}{\sin N_{,,}},$$

$$\cos N_{,,} = \cos\nu_{,} \cos r_{,,} - \sin\nu_{,} \sin r_{,,} \cos\beta_{,},$$

$$\cos\delta_{,,,} = \frac{\sin\nu_{,} \sin\beta_{,}}{\sin N_{,,,}}, \quad \sin\delta_{,,,} = -\frac{\cos\nu_{,} \sin r_{,,,} + \sin\nu_{,} r_{,,,} \cos\beta_{,}}{\sin N_{,,,}},$$

$$\cos N_{,,,} = \cos\nu_{,} \cos r_{,,,} - \sin\nu_{,} \sin r_{,,,} \cos\beta_{,},$$

und die Bedeutung der einzelnen Buchstaben nach Vergleich mit dem Vorigen aus den betreffenden Indices ohne Weiteres erhellt.

Aus diesen Gleichungen folgt, wenn man berücksichtigt, daſs $r_{,,} = \psi_{,}$ ist:

$$R_{,,} = -D_{,} \frac{\sin(\psi'_{,} - \psi_{,})}{\sin(\varphi'_{,} + \psi_{,}) L} \Big\{ [\sin\gamma_{,} \cos\delta_{,,} \cos(\psi'_{,} + \psi_{,}) - \cos\gamma_{,} \sin\delta_{,,} \cos(\psi'_{,} - r_{,,})] \sin(\psi'_{,} + r_{,,}) -$$

$$- \cos\gamma_{,} \operatorname{cotang} N_{,,} (\sin^2 r_{,,} - \sin^2 r_{,,}) \Big\},$$

$$R_{,,} = -D_{,} \frac{\sin(\psi'_{,} - \psi_{,})}{L} [\sin\gamma_{,} \cos\delta_{,,} \cos(\psi'_{,} + \psi_{,}) - \cos\gamma_{,} \sin\delta_{,,} \cos(\psi'_{,} - \psi_{,})],$$

wo:

$$L = \sin(\psi'_{,} + r_{,,}) [\sin\delta_{,,} \cos\delta_{,,} \cos(\psi'_{,} - \psi_{,}) - \sin\delta_{,,} \cos\delta_{,,} \cos(\psi'_{,} - r_{,,})] + \cos\delta_{,,} \operatorname{cotg} N_{,,} (\sin^2 r_{,,} - \sin^2 r_{,,});$$

ferner:

$$R_{,,} = -\frac{D_{,}}{\sin(\psi'_{,} + r_{,,}) L'} \Big\{ \sin(\psi'_{,} - \psi_{,}) \sin(\psi'_{,} + r_{,,}) [\cos\delta_{,,} \sin\gamma_{,} \cos(\psi'_{,} + \psi_{,}) - \sin\delta_{,,} \cos\gamma_{,} \cos(\psi'_{,} - r_{,,})] -$$

$$- \cos\delta_{,,} \sin(\psi' + r_{,,}) \operatorname{cotg} n_{,} (\sin^2 r_{,,} - \sin^2 \psi_{,}) + \cos\gamma_{,} \sin(\psi'_{,} - \psi_{,}) \operatorname{cotg} N_{,,} (\sin^2 r_{,,} - \sin^2 r_{,,}) \Big\},$$

$$R_{,,} = -\frac{D_{,}}{L'} \Big\{ \sin(\psi'_{,} - \psi_{,}) [\cos\gamma_{,} \sin\delta_{,,} \cos(\psi'_{,} - r_{,,}) - \sin\gamma_{,} \cos\delta_{,,} \cos(\psi'_{,} + \psi_{,})]$$

$$+ \cos\delta_{,,} \operatorname{cotg} n_{,} (\sin^2 \psi_{,} - \sin^2 r_{,,}) \Big\},$$

wo:

$$L' = \sin(\psi'_{,} + r_{,,}) [\sin\delta_{,,} \cos\delta_{,,} \cos(\psi'_{,} - r_{,,}) - \cos\delta_{,,} \sin\delta_{,,} \cos(\psi'_{,} - r_{,,})]$$

$$+ \cos\delta_{,,} \operatorname{cotg} N_{,,} (\sin^2 r_{,,} - \sin^2 r_{,,});$$

endlich:

$$S_{,} = D_{,} \frac{\sin 2\psi_{,} \cos\gamma_{,}}{\sin(\psi_{,} + \psi'_{,})} + R_{,,} \frac{\sin\gamma_{,} \sin n_{,} \sin(r_{,,} - r_{,,})}{\sin N_{,,} \sin(\psi_{,} + \psi'_{,})}$$

$$P_{,} = D_{,} \frac{\sin 2\psi_{\circ} \sin\gamma_{\circ}}{\sin(\psi_{\circ}+\psi'_{\circ})\cos(\psi_{\circ}-\psi'_{\circ})} - R_{,,} \frac{\cos\gamma_{\circ} \sin n_{\circ} \sin(r_{\circ\circ}-r_{\circ,})}{\sin N_{\circ,} \sin(\psi_{\circ}+\psi'_{\circ})\cos(\psi_{\circ}-\psi'_{\circ})}$$

$$S_{,} = D_{,} \cos\gamma_{,} \frac{\sin(\psi_{,}+r_{,,})}{\sin(\psi'_{,}+r_{,,})} + R_{,,} \cos\delta_{,,} \frac{\sin(r_{,,}-r_{,\circ})}{\sin(\psi'_{,}-r_{,,})}$$

$$P_{,} = D_{,} \frac{\sin\gamma_{,}[\sin\delta_{,,}\sin(\psi_{,}+r_{,,})\cos(\psi_{,}-r_{,,}) + \operatorname{cotg} N_{,,}(\sin^2 r_{,,}-\sin^2 r_{,\circ})] - \sin\delta_{,,} \operatorname{cotg} n_{,} (\sin^2\psi_{,}-\sin^2 r_{,\circ})}{\sin\delta_{,,}\sin(\psi'_{,}+r_{,,})\cos(\psi'_{,}-r_{,,}) + \operatorname{cotg} N_{,,}(\sin^2 r_{,,}-\sin^2 r_{,\circ})}$$

$$+ R_{,,} \sin\delta_{,,} \frac{\sin\delta_{,,}\sin(r_{,,}-r_{,\circ})\cos(r_{,,}+r_{,\circ}) + \operatorname{cotg} N_{,,}(\sin^2 r_{,,}-\sin^2 r_{,\circ})]}{\sin\delta_{,,}\sin(\psi'_{,}+r_{,,})\cos(\psi'_{,}-r_{,,}) + \operatorname{cotg} N_{,,}(\sin^2 r_{,,}-\sin^2 r_{,\circ})}.$$

Diese Formeln sind bis jetzt noch nicht experimentell geprüft worden.

Nehmen wir jetzt zunächst, um sie auf unseren speciellen Fall anzuwenden, an, es falle die Einfallsebene mit dem Hauptschnitt zusammen und es sey die Austrittsfläche parallel der Eintrittsfläche, so hat man zu setzen:

$$\psi_{\circ} = \varphi_{\circ}, \quad \psi_{,} = \varphi_{,}, \quad \psi'_{\circ} = \psi'_{,} = \varphi, \quad r_{\circ\circ} = r_{,\circ} = \varphi_{\circ}, \quad r_{\circ,} = r_{,,} = r_{,}, \quad \nu_{\circ} = \nu_{,} = \nu, \quad \beta_{\circ} = \beta_{,} = \beta = 0,$$

$$\sin\alpha_{\circ} = \cos\alpha_{,} = \sin\gamma_{\circ} = \sin\delta_{\circ\circ} = \cos\delta_{\circ,} = \cos\gamma_{,} = \sin\delta_{,\circ} = \cos\delta_{,,} = 0,$$

$$\cos\alpha_{\circ} = \cos\gamma_{\circ} = \cos\delta_{\circ\circ} = \cos\delta_{,\circ} = +1,$$

$$\sin\alpha_{,} = \sin\delta_{\circ,} = \sin\gamma_{,} = \sin\delta_{,,} = -1,$$

$$n_{\circ} = \nu - \varphi_{\circ}, \quad n_{,} = \nu - \varphi_{,}, \quad N_{\circ\circ} = N_{,\circ} = \nu + \varphi_{\circ}, \quad N_{\circ,} = N_{,,} = \nu + r_{,},$$

und man findet dann:

$$D_{\circ} = S \frac{2\sin\varphi\cos\varphi}{\sin(\varphi+\varphi_{\circ})},$$

$$D_{,} = P \frac{2 \sin\varphi \cos\varphi \sin(\nu - \varphi_o)}{\cos\nu (\sin\varphi \cos\varphi \sin\varphi_o + \cos\varphi_o \sin^2\varphi_o) - \sin\nu (\sin\varphi \cos\varphi \cos\varphi_o + \sin\varphi_o \cos^2\varphi_o)},$$

$$R_{oo} = - D_o \frac{\sin(\varphi - \varphi_o)}{\sin(\varphi + \varphi_o)}, \quad R_{o,} = 0, \quad R_{,o} = 0,$$

$$R_{,,} = - D_{,} \frac{\sin(\varphi - \varphi_{,}) \cos(\varphi + \varphi_{,}) + \operatorname{cotg}(\nu - \varphi_{,}) (\sin^2\varphi_o - \sin^2\varphi_{,})}{\sin(\varphi_{,} + r_{,}) \cos(\varphi_o - r_{,}) + \operatorname{cotg}(\nu + r_{,}) (\sin^2\varphi_o - \sin^2 r_{,})},$$

$$S_o = D_o \frac{2 \sin\varphi_o \cos\varphi_o}{\sin(\varphi + \varphi_o)}, \quad P_o = 0,$$

$$S_{,} = 0, \quad P_{,} = D_{,} \frac{\sin(\varphi_o + r_{,}) \cos(\varphi_o - r_{,}) + \operatorname{cotg}(\nu + r_{,}) (\sin^2 r_o - \sin^2\varphi_o) + \operatorname{cotg}(\nu - \varphi_{,}) (\sin^2\varphi_o - \sin^2\varphi_{,})}{\sin(\varphi + r_{,}) \cos(\varphi - r_{,}) + \operatorname{cotg}(\nu + r_{,}) (\sin^2\varphi_o - \sin^2 r_{,})}.$$

Nun ist aber:

$$\sin\varphi_o = a \sin\varphi,$$

$$\sin\varphi_{,} = \sqrt{c^2 - (c^2 - a^2) \cos^2(\nu - \varphi_{,})} \sin\varphi, \qquad \sin r_{,} = \sqrt{c^2 - (c^2 - a^2) \cos^2(\nu + r_{,})} \sin\varphi$$

und folglich:

$$\operatorname{tang}\varphi_{,} = - A + B, \qquad \operatorname{tang} r_{,} = A + B \text{ [1]},$$

wo:

$$A = \frac{\sin\nu \cos\nu \sin^2\varphi (c^2 - a^2)}{1 - \sin^2\varphi (c^2 \cos^2\nu + a^2 \sin^2\nu)}, \qquad B = \frac{\sin\varphi \sqrt{c^2 \sin^2\nu + a^2 \cos^2\nu - c^2 a^2 \sin^2\varphi}}{1 - \sin^2\varphi (c^2 \cos^2\nu + a^2 \sin^2\nu)},$$

1) Da $\operatorname{tang}\varphi_{,}$ und $\operatorname{tang} r_{,}$ je Wurzeln einer quadratischen Gleichung sind, so würden wir eigentlich für beide Winkel je zwei Werthe erhalten. Wir haben indessen hier nur die eine Wurzel zu berücksichtigen, da die andere sich auf den Winkel der je auf der anderen Seite der Gränzfläche an die Wellenoberfläche gelegten Tangentialebene mit der bestehenden Ebene bezieht.

und wo a das reciproke Brechungsverhältnifs des gewöhnlich gebrochenen, c dasjenige des ungewöhnlich gebrochenen Strahles darstellt.

Setzen wir diese Werthe in obige Gleichungen ein und nehmen endlich $\varphi = 0$ an, so erhalten wir schliefslich:

$$D_o = \frac{2}{1+a} S, \qquad D_e = \frac{-2}{1+\sqrt{c^2 \sin^2 v + a^2 \cos^2 v}} P,$$

$$R_{oo} = -\frac{1-a}{1+a} D_o, \quad R_{ee} = -\frac{1-\sqrt{c^2 \sin^2 v + a^2 \cos^2 v}}{1+\sqrt{c^2 \sin^2 v + a^2 \cos^2 v}} D_e,$$

$$S_o = \frac{2a}{1+a} D_o, \qquad P_e = \frac{2\sqrt{c^2 \sin^2 v + a^2 \cos^2 v}}{1+\sqrt{c^2 \sin^2 v + a^2 \cos^2 v}} D_e,$$

$$R_{oe} = R_{eo} = P_o = S_e = 0.$$

Innerhalb ein und desselben Mediums verhalten sich nun die Intensitäten wie die Quadrate der Amplituden; bezeichnen wir daher die Intensität des gewöhnlich gebrochenen austretenden Strahls mit O^2, die des ungewöhnlich gebrochenen mit E^2, so kommt:

$$O^2 = S_o^2 + P_o^2 = \frac{16a^2}{(1+a)^4} S^2,$$

$$E^2 = S_e^2 + P_e^2 = \frac{16(c^2 \sin^2 v + a^2 \cos^2 v)}{(1+\sqrt{c^2 \sin^2 v + a^2 \cos^2 v})^4} P^2.$$

Wir ersehen hieraus, dafs der austretende gewöhnlich gebrochene Strahl allerdings vollständig nach dem Hauptschnitt und der ungewöhnlich gebrochene senkrecht dazu polarisirt ist, dagegen das Malus'sche Gesetz nicht allgemein richtig ist. Nehmen wir nämlich an, es sey der einfallende Strahl von der Intensität Q^2 *natürliches Licht*, so hat man:

$$P^2 = \frac{Q^2}{2}, \quad S^2 = \frac{Q^2}{2};$$

also

$$(6) \qquad O^2 = \frac{8a^2}{(1+a)^4} Q^2, \quad E^2 = \frac{8(c^2 \sin^2 v + a^2 \cos^2 v)}{(1+\sqrt{c^2 \sin^2 v + a^2 \cos^2 v})^4} Q^2$$

Wäre dagegen derselbe *nach einem Azimuth i vollständig polarisirt*, so hätte man:

$$P^2 = Q^2 \sin^2 i, \quad S^2 = Q^2 \cos^2 i;$$

und somit:

$$(7)\quad \begin{cases} O^2 = \dfrac{16a^2}{(1+a)^4}\, Q^2 \cos^2 i, \\ E^2 = \dfrac{16\,[a^2-(a^2-c^2)\sin^2 r]}{[1+\sqrt{a^2-(a^2-c^2)\sin^2 r}\,]^4}\, Q^2 \sin^2 i. \end{cases}$$

Aus diesen Gleichungen folgt nun eben, dafs das Malus'sche Gesetz blofs als eine Annäherung zu betrachten ist. Denn nur wenn man $a^2-c^2=0$ setzen kann, d. h. die Doppelbrechung sehr gering ist, werden die Factoren von P^2 und S^2 gleich, so dafs man im ersteren Fall beim Einfall von *natürlichem* Lichte hat:

$$O^2 = E^2;$$

und für *polarisirtes* Licht im letzteren Falle:

$$\frac{O^2}{E^2} = \frac{\cos^2 i}{\sin^2 i}.$$

In Wirklichkeit repräsentirt aber O^2 nicht die volle Intensität des nach dem Hauptschnitt polarisirten austretenden Lichts und ebenso nicht E^2 die ganze Intensität des senkrecht dazu polarisirten Lichts. Man erkennt nämlich leicht, dafs sich dem direct durchgegangenen Strahl von der Intensität O^2 noch solche beigesellen, welche nach einer 2 resp. 4, 6, 8 etc. maligen gewöhnlichen inneren Reflexion ebenfalls auf dieselbe Seite austreten und auch nach dem Hauptschnitt polarisirt sind; und dafs entsprechend mit dem ungewöhnlich gebrochenen Strahl E^2 solche zusammenfallen, welche eine 2 resp. 4, 6 etc. malige ungewöhnliche innere Reflexion erlitten haben und senkrecht zum Hauptschnitt polarisirt sind. Die Summe der Intensitäten aller dieser nach dem Hauptschnitt polarisirten austretenden Strahlen ist gegeben durch:

$$\Sigma O^2 = S^2 \frac{16a^2}{(1+a)^4}\left[1+\left(\frac{1-a}{1+a}\right)^4+\left(\frac{1-a}{1+a}\right)^8+\left(\frac{1-a}{1+a}\right)^{12}+\ldots\right],$$

und entsprechend die Summe der senkrecht zum Hauptschnitt polarisirten Strahlen durch:

$$\Sigma E^2 = P^2 \frac{16(c^2 \sin^2 v + a^2 \cos^2 v)}{(1+\sqrt{c^2 \sin^2 + a^2 \cos^2 v})^4}$$

$$\left[1 + \left(\frac{1-\sqrt{c^2 \sin^2 v + a^2 \cos^2 v}}{1+\sqrt{c^2 \sin^2 v + a^2 \cos^2 v}}\right)^4 + \ldots\right].$$

Nehmen wir wieder an, das einfallende Licht besitze die Intensität Q^2 und sey im Azimuth i zum Hauptschnitt polarisirt, so erhalten wir nach Summation der geometrischen Reihen:

$$(8) \begin{cases} \Sigma O^2 = \dfrac{16a^2}{(1+a)^4} \cdot \dfrac{1}{1-\left(\dfrac{1-a}{1+a}\right)^4} Q^2 \cos^2 i = \dfrac{2a}{1+a^2} Q^2 \cos^2 i \\ \Sigma E^1 = \dfrac{2\sqrt{c^2 \sin^2 v + a^2 \cos^2 v}}{1+c^2 \sin^2 v + a^2 \cos^2 v} Q^2 \sin^2 i. \end{cases}$$

Auch hieraus folgt wieder, daſs nur für $a^2 - c^2 = 0$ in den beiden Ausdrücken die Factoren von $Q^2 \cos^2 i$ und $Q^2 \sin^2 i$ gleich werden resp. also für $i = 45^\circ : \Sigma O^2 = \Sigma E^2$ werde. Im Allgemeinen ist dagegen das Intensitätsverhältniſs des nach dem Hauptschnitt und senkrecht dazu polarisirten Lichts:

$$\frac{\Sigma E^2}{\Sigma O^2} = \frac{(1+a^2)\sqrt{c^2 \sin^2 v + a^2 \cos^2 v}}{a(1+c^2 \sin^2 v + a^2 \cos^2 v)} \tan^2 i.$$

Die Bedeutung der Constanten C in der Photometerformel (3) ist also:

$$C = \frac{(1+a^2)\sqrt{c^2 \sin^2 v + a^2 \cos^2 v}}{a(1+c^2 \sin^2 v + a^2 \cos^2 v)}.$$

Glücklicherweise besitzen wir sehr genaue Bestimmungen der Brechungsverhältnisse des gewöhnlich und ungewöhnlich gebrochenen Strahls bei *Bergkrystall* und *Kalkspath* von Rudberg [1]). Für Strahlen von der Brechbarkeit der Fraunhofer'schen Linie D ergiebt sich daraus bei:

	Bergkrystall	Kalkspath
$a =$	0,647593	0,602955
$c =$	0,643799	0,672789

1) Diese Ann. Bd. 14 S. 45

Diese Zahlen können dazu dienen, für zwei Specialfälle, welche gewöhnlich zur Anwendung kommen, nämlich für Platten, welche parallel zur optischen Axe und unter 45° dazu geschnitten sind, die Constante C gemäfs Formel (9) zu berechnen. Man findet für:

		$\nu = 90°$	$\nu = 45°$
Bergkrystall	$C =$	0,99759	0,99880
Kalkspath	$C =$	1,04739	1,02598

Hienach kann also in der That bei *Bergkrystall* für photometrische Messungen, welche keine gröfsere Genauigkeit als $\frac{2}{1000} - \frac{3}{1000}$ beanspruchen, das Malus'sche Gesetzt als gültig betrachtet, oder mit anderen Worten die Constante C gleich 1 gesetzt werden. Beim *Kalkspath* dagegen würde man einen Fehler bis zu $\frac{1}{20}$ des Verhältnisses der Lichtintensitäten begehen, wenn man sich an das Malus'sche Gesetz halten wollte. Man mufs also jedenfalls bei stark doppelbrechenden Medien an der Stelle des Malus'schen das in den Gleichungen (6) bis (8) enthaltene *Neumann'sche Gesetz* gebrauchen.

Zur Verification dieses letzteren Gesetzes kann vor der Hand unsere auf S. 225 mitgetheilte experimentelle Bestimmung der Constanten C dienen. Diese Beobachtungen beziehen sich auf ein Kalkspathrhomboëder, dessen Seiten den natürlichen Bruchflächen parallell seyn sollen, und auf weifses Licht. Wir haben also zunächst in der Gleichung (9) für ν den Werth zu setzen, der der natürlichen Bruchfläche des Kalkspaths entspricht. Nach Naumann [1]) ist bei der gewöhnlichen Varietät des Kalkspaths der Neigungswinkel der Rhomboëderflächen in den Endkanten: 105° 8'. Hieraus berechnet sich für den Neigungswinkel der Rhomboëderflächen gegen die Hauptaxe der Werth: 45° 25' 22"; es wird daher:

$$\nu = 44° \, 34' \, 38''.$$

Führen wir diesen Werth von ν in Gleichung (9) ein und setzen für a und c die zufolge der Rudberg'schen

1) Elemente der Mineralogie von Naumann S. 233.

Bestimmungen den einzelnen Fraunhofer'schen Linien entsprechenden Werthe, so erhalten wir folgende Resultate für die Constante C und den derselben entsprechenden Neutralisationswinkel v bei gleichen einfallenden Lichtintensitäten:

Linie	a	c	C	v
B	0,604931	0,673895	1,02509	44° 38′ 42″
D	0,602955	0,672789	1,02563	44 38 15
E	0,601106	0,671736	1,02613	44 37 50
G	0,596598	0,669107	1,02736	44 36 48

Es ist somit auch bei gleichbleibendem Intensitätsverhältnifs für verschiedene Farben die Constante C und damit auch der Neutralisationswinkel verschieden. Für blaues und rothes Licht beträgt der Unterschied des letzteren bereits 2′, so dafs er mit unserem Instrumente sollte nachgewiesen werden können. Die Benutzung des Sonnenspectrums zu dieser Untersuchung ist indessen nicht so einfach, wie es auf den ersten Anblick erscheint; meine ersten Versuche in dieser Hinsicht scheiterten namentlich daran, dafs es unmöglich war, dem Spectrum auf seiner ganzen Breite oder auch nur einem Bruchtheil derselben während der zum Versuche nothwendigen Zeit eine gleichförmige Intensität zu erhalten. Einen vervollkommneten Apparat für diese Untersuchung habe ich wegen der inzwischen eingetretenen ungünstigen Jahreszeit noch nicht gebrauchen können.

Streng genommen wäre also eine vollkommene Neutralisation nur für homogenes Licht gedenkbar, sie ist indessen für das Auge auch bei weifsem Lichte ganz vollständig. Es erklärt sich diefs dadurch, dafs eben die Strahlen in der Mitte des Sonnenspectrums eine sehr viel gröfsere Intensität besitzen, als diejenigen gegen die beiden Enden zu. Wenn daher für diese Farben Neutralisation erfolgt ist, so sind dann die noch übrig bleibenden Interferenzfransen, herrührend von den anderen Farben, so schwach, dafs das Auge sie nicht mehr wahrnimmt. Zufolge den Beobachtun-

gen von Fraunhofer [1]) sind die hellsten Strahlen im Sonnenspectrum diejenigen zwischen den Linien *D* und *E*. Wenn also für weifses Licht Neutralisation eintritt, so wird der Winkel v derselben dem Mittel aus den oben für die Linien *D* und *E* berechneten entsprechen müssen. Es sollen demnach für gleich intensive weifse Lichtquellen der Neutralisationswinkel v und entsprechend die Constante C die Werthe:

$$v = 44^\circ\, 38'\, 2'' \qquad C = 1{,}02588$$

annehmen. Diese aus der Theorie gefolgerten Gröfsen weichen von den S. 225 mitgetheilten, aus der Beobachtung sich ergebenden, blofs um 2′ resp. 0,0024 ab und können daher, meines Erachtens, vor der Hand *als Bestätigung des Neumann'schen Gesetzes* betrachtet werden. Allerdings ist die Abweichung von 2′ gröfser als der wahrscheinliche Fehler meiner Beobachtung; allein wir haben bei der Anwendung der Theorie auf den unserer Beobachtung entsprechenden Specialfall einige Voraussetzungen gemacht, die möglicherweise nicht genau erfüllt sind und so vorstehende Abweichung erklären könnten. Zunächst wäre es möglich, dafs der Winkel der Rhomboëderflächen in den Endkanten bei dem zu unseren Rhomboëdern verwendeten Kalkspath verschieden von 105° 8′ wäre, und sodann konnte ich mich auch nicht davon überzeugen, ob die polirten Endflächen der Rhomboëder wirklich den natürlichen Bruchflächen parallel seyen; die über den Gyps allerdings etwas vorstehenden Seitenflächen der Rhomboëder sind nämlich mattgeschliffen und geschwärzt, so dafs eine Winkelmessung nicht mehr auszuführen war. Endlich könnten auch die von Rudberg bestimmten Brechungsverhältnisse nicht genau für unsere Kalkspathsorte passen. Ehe ich daher im Stande seyn werde, bei weiteren Untersuchungen auch noch diesen Umständen Rechnung zu tragen, möchte ich es nicht wagen, auf Grund der obigen Abweichung der Theorie von der Erfahrung eine verschiedene Absorption des gewöhnlich und ungewöhnlich gebrochenen Strahls im Kalkspath anzu-

1) Gilbert's Annalen Bd. 56 S. 297.

nehmen. Durch das Savart'sche Polariskop in der Modification, wie ich es oben beschrieben habe, ist uns aber ein Mittel gegeben, diese und analoge Fragen mit grofser Genauigkeit zu beantworten.

Bern, im December 1862.

II. *Ueber Anwendung der Quenstedt'schen Krystall-Projection;*
von Websky,

Oberbergrath in Breslau.

Die von Quenstedt angegebene Projections-Weise der Krystalle [1]) beruht darauf, dafs man die Flächen eines Krystalls durch den Endpunkt einer = 1 gesetzten Axe legt und die Sectionslinien derselben auf einer — in der Regel durch die anderen Axen gehenden Ebene verzeichnet; jeder Schnittpunkt zweier Sectionslinien bildet einen Zonenpunkt und repräsentirt eine Zonenaxe, deren Lage zu den Hauptaxen bestimmt wird durch den Zonenpunkt einerseits und andererseits durch den über der Projectionsebene gedachten Endpunkt der = 1 gesetzten Axe.

In Nachstehendem wird die Aufgabe behandelt: zu einem solchen Projectionsbilde eines Krystalls die Sectionslinien eines zweiten, mit dem ersteren nach einem bekannten Zwillingsgesetz verbundenen Krystalls, bezogen auf die Axen des ersteren, hinzuzufügen, so dafs man beide Krystalle in ihrer Verbindung zeichnen und berechnen kann, gerade so, als wenn sie ein einziges Individuum wären.

1) Methode der Krystallographie von Quenstedt, 1840. — Beiträge zur rechnenden Krystallographie von Quenstedt, 1848. — Handbuch der Mineralogie von Quenstedt, 1855. — Elemente der rechnenden Krystallographie von Schröder, 1852. — Lehrbuch der Krystallkunde von Rammelsberg, 1852.

Naumann [1]) theilt alle Zwillingskrystalle in zwei Klassen, nämlich in solche mit parallelen Axen, sogenannte Ergänzungs-Zwillinge: welche in den Systemen mit rechtwinkligen Axen nur bei hemiëdrisch ausgebildeten Krystallen und beziehungsweise bei einigen Zwillingen der schiefaxigen Krystall-Systeme vorkommen; und zweitens in solche mit nicht parallelen Axen; die letzteren werden definirt als eine Vereinigung zweier Individuen nach dem Gesetz, dafs

1) das eine Individuum gegen das andere um eine reelle, auf irgend einer bestimmten Fläche — der Zwillingsfläche — senkrecht stehende Linie — gedreht erscheint und
2) diese Drehung immer einen Winkel von 180° umfafst.

Nur die Darstellung der Zwillinge der zweiten Klasse in der Form einer Quenstedt'schen Projectionsfigur macht einige Schwierigkeiten, da die der ersteren nur in der Ergänzung zur Vollflächigkeit besteht.

Des bequemeren Ausdrucks halber will ich trotz der physikalischen Gleichheit dasjenige Individuum, in dessen Axenebene die Projections-Ebene liegt »*Grundkrystall*« nennen, wogegen das andere Individuum, dessen Elemente auf die Axen des Grundkrystalls bezogen ausgedrückt werden sollen »*Nebenkrystall*« heifsen mag; *correspondirende*« Zonenpunkte, Sectionslinien etc. will ich solche Elemente des Nebenkrystalls nennen, welche mit gegebenen des Grundkrystalls gleiche Coordinaten, Axenschnitte etc. haben und in *demselben* Quadranten liegen.

Zur Grundlage dient die Lösung der Aufgabe

zu einem gegebenen Zonenpunkt P (Fig. 6 Taf. IV eine perspectivische Zeichnung) im Grundkrystall den correspondirenden Zonenpunkt zu finden.

Die Projections-Ebene gehe durch die Axen a, b des dreiaxigen — nicht rechtwinkligen — Systems der Axen a, b, c; Z sey der Zonenpunkt der Zwillingsaxe also CZ die Zwillingsaxe selbst; dann ist PZ die Sectionslinie einer

1) Lehrbuch der reinen und angewandten Krystallographie, Bd. II S. 202.

Ebene durch den Zonenpunkt P und die Zwillingsaxe, in der gleichzeitig die Zonenaxe PC liegt. Denken wir uns nun PC und CZ fest verbunden und gleichmäfsig um CZ um den Winkel von $180°$ gedreht, so beschreibt PC um CZ einen Kegelmantel, tritt aber am Ende der Drehung wieder in die Ebene PCZ und zwar mit der Stellung CQ ein, in der Winkel $PCZ = ZCQ = \alpha$ ist.

Wenn man diese neue Richtung CQ als Zonenpunkt ausdrücken will, so ist, da sie bereits durch C geht, dieselbe nur bis zu ihrem Durchschnittspunkt P_1 [1]) mit der Projectionsebene zu verlängern, welcher Durchschnittspunkt wegen der Lage von CQ in der Ebene PCZ in die Verlängerung der Sectionslinie PZ fallen mufs, oder mit anderen Worten:

> der correspondirende Zonenpunkt liegt auf der Verbindungslinie zwischen dem Zonenpunkt und dem Zonenpunkt der Zwillingsaxe.

Diefs gilt sowohl für rechtwinklige, wie für schiefwinklige Axen.

Um den Ort des Punktes P_1 zu bestimmen, mufs die Entfernung $P_1 Z$ ermittelt werden.

Man berechnet unter Berücksichtigung der Axenwinkel aus den Coordinaten des Zonenpunktes Z der Zwillingsaxe $= \frac{a}{m_0}, \frac{b}{n_0}$ und aus den Coordinaten $= \frac{a}{m}, \frac{b}{n}$ des Zonenpunktes P die Dreiecksseiten PC, CZ und PZ, ferner aus diesen die Winkel $PCZ = \alpha$, $CZP = \beta$. Nun ist in dem Dreieck $P_1 CZ$ bekannt die gemeinschaftliche Seite CZ, dagegen

$$\text{Winkel } P_1 CZ = \alpha + 180° - 2\alpha = 180° - \alpha$$
$$\text{Winkel } CP_1 Z = 180° - \beta - (180° - \alpha) = \alpha - \beta$$

und folglich

$$P_1 Z = ZC \frac{\sin \alpha}{\sin(\alpha - \beta)}.$$

Wenn der Winkel $\alpha > 90°$ ist, so fällt P_1 zwischen P und Z, wenn $\alpha < 90°$, so fällt P_1 aufserhalb der Länge

1) Es ist diefs in der Fig. 6 der rechts liegende der beiden Punkte P, an dem leider der Index $_1$ vergessen worden. P.

PZ und zwar seitlich P, wenn $\alpha > \beta$, seitlich Z, wenn $\alpha < \beta$ wird.

Ist $\alpha = 90^{\circ}$, so fallen P und P_1 zusammen; wird $\alpha = \beta$, so wird die Linie CQ parallel PZ, d. h. parallel der Projectionsebene und der Zonenpunkt P_1 liegt im Unendlichen.

Ein wichtiger Umstand ist nun, dafs

Zonenpunkte, welche im Grundkrystall in *einer* Sectionslinie liegen, ihre correspondirenden auch in *einer* Sectionslinie liegend auffinden lassen.

Die Richtigkeit ergiebt sich durch die Betrachtung, dafs die gemeinschaftliche Lage der Zonenpunkte in *einer* Sectionslinie nicht Anderes bedeutet, als dafs die von ihnen vertretenen Zonenaxen in *einer* Fläche liegen, welche eben durch jene Sectionslinie dargestellt wird; da nun diese Zonenaxen bei einer Drehung des ganzen Individuums aus dieser Fläche nicht heraustreten, so müssen auch ihre correspondirenden Zonenpunkte in irgend einer geraden Linie liegend aufgefunden werden; dagegen wird die Reihenfolge der correspondirenden in sofern eine andere seyn, als eine gewisse Anzahl derselben in einer anderen Stelle der Reihe und in umgekehrter Ordnung, verglichen mit den ihnen entsprechenden Zonenpunkten des Grundkrystalls, auftritt.

Erwägen wir nun, dafs der gegebene Zonenpunkt, sein correspondirender und der Zonenpunkt der Zwillings-Axe in einer geraden Linie liegen, so finden wir,

wenn zu zwei gegebenen Zonenpunkten P und T die correspondirenden P_1 und T_1 bekannt sind, zu allen zwischen P und T liegenden Zonenpunkten z. B. R, S, U etc. die correspondirenden R_1, S_1, U_1 etc., wenn wir die Linien RZ, SZ, UZ etc. bis zum Durchschnitt mit der Linie P_1T_1 in den Punkten R_1, S_1, U_1 etc. verlängern.

Die Zonenpunkte fallen — wie wir oben fanden — mit ihren correspondirenden zusammen, wenn $\alpha = 90^{\circ}$ ist; diefs trifft, weil die Zwillingsaxe senkrecht auf der Zwillings-Fläche steht, zu für alle Zonenpunkte in der Sec-

tionslinie der Zwillingsfläche; die von ihnen repräsentirten Zonen sind daher *gemeinschaftliche*, im Grund- und Nebenkrystall zusammenfallende; ist daher

zu einem Zonenpunkte P der correspondirende P_1 bekannt, so findet man zu allen durch P gehenden *Sectionslinien* die correspondirenden, wenn man ihre Durchschnittspunkte A, B etc. in der Sectionslinie der Zwillings-Fläche mit dem correspondirenden Zonenpunkte P_1 verbindet.

Zu den gemeinschaftlichen Zonenpunkten gehört auch derjenige, welcher im Unendlichen der Sectionslinie der Zwillingsfläche liegt, oder mit anderen Worten, dessen Zonenaxe mit der Sectionslinie der Zwillingsfläche parallel geht; alle Flächen, welche dieser Zone im Grund- und Nebenkrystall angehören, bilden Sectionslinien, welche der Sectionslinie der Zwillingsfläche parallel liegen. Zu diesen Flächen gehört auch diejenige des Grundkrystalls, welche parallel der Projectionsebene (wohlgemerkt durch C) geht, (für rechtwinklige Axen die Gradendfläche), und daher durch keine Sectionslinie repräsentirt wird, da diese im Unendlichen liegt; dagegen erzeugt ihre correspondirende eine mit der Sectionslinie der Zwillingsfläche parallele Sectionslinie.

Aus dem bisher Gesagten, sowohl für rechtwinklige wie schiefwinklige Axen geltend, folgt, dafs man überhaupt nur der directen Bestimmung des Zonenpunktes Z der Zwillings-Axe und *eines* correspondirenden Zonenpunktes P_1 neben den gemeinschaftlichen Zonen der Axenschnitte A und B der Zwillingsfläche bedarf, um alle andern correspondirenden Elemente des Nebenkrystalls aus den gegebenen des Grundkrystalls mit alleiniger Hülfe der Zonenpunkt- und Sectionslinien-Formeln deduciren zu können.

An Stelle eines beliebigen Punktes P wählt man aber zweckmäfsig den Zonenpunkt O des Zeichens $= \frac{a}{\infty}, \frac{b}{\infty}$, d. h. den Nullpunkt des Axensystems des Grundkrystalls, weil seine Benutzung sich am meisten an die Bezeichnungsweise der Flächen durch Axenschnitte anschliefst.

Die Deduction gestaltet sich dann, wie folgt; zunächst

ist ersichtlich, dafs der correspondirende Zonenpunkt O_1 in der Verbindungslinie von Z nach O, beziehungsweise in ihrer Verlängerung liegen mufs. In dem schiefwinkligen Axensysteme a, b, c (Fig. 7 Taf. IV), worin OA ein Stück der Axe a, OB ein solches der Axe b und die Axe c so in O errichtet ist, dafs ihr Endpunkt C senkrecht über V gedacht wird, sey AB die Sectionslinie der Zwillingsfläche, Z der Zonenpunkt der Zwillingsaxe und O_1 der correspondirende Zonenpunkt von O.

Die Linie O_1A ist nun die correspondirende Sectionslinie von OA, weil A ein Zonenpunkt der Sectionslinie der Zwillingsfläche ist (wohlgemerkt *nicht* von der Axe a selbst, welche nur für den Grundkrystall mit der Sectionslinie der Fläche $= \infty a : b : \infty c$ zusammenfällt); ebenso ist die Linie O_1B die correspondirende von OB. Alle von den Axenschnitten der Axe a repräsentirten Zonen, z. B. $\frac{a}{m}$, $\frac{1}{\infty}b$ haben ihre correspondirenden Zonenpunkte in der Linie O_1A, welche erhalten werden, wenn man die ersteren mit Z verbindet und diese Verbindungslinien bis zum Durchschnitt mit O_1A, also z. B. für $\frac{a}{m}$ in $\frac{a}{m_1}$ verlängert. Analog werden die correspondirenden Zonenpunkte der Sectionslinie OB in der Linie O_1B gefunden.

Für den Axenschnittpunkt des Zeichens $= \infty a$, $\frac{1}{\infty}b$ mufs aus Z die Linie ZD_1 parallel mit OA und ebenso für den Axenschnittpunkt des Zeichens $= \frac{1}{\infty}a$, ∞b aus Z die Linie ZE_1 parallel mit OB gezogen werden, um die correspondirenden Zonenpunkte der für den Grundkrystall im Unendlichen liegenden Zonenpunkte D und E zu finden. Die Punkte O_1, D_1 und E_1 bestimmen nun die Lage der drei Hauptaxen c, a und b des Nebenkrystalls, bezogen auf die Axen des Grundkrystalls, indem man diese Punkte nur mit dem über der Projectionsebene erhaben gedachten Endpunkt der Axe c in C zu verbinden hat, um die Axen selbst zu erhalten; die Verbindungslinie E_1D_1 ist die

Sectionslinie der correspondirenden Fläche des Zeichens $= \infty a : \infty b : c$, welche im Grundkrystall ihre Sectionslinie im Unendlichen hat; der Parallelismus mit der Sectionslinie der Zwillingsfläche geht aus der Construction hervor.

Die Punkte D_1, E_1 und O_1 sind für das Zeichnen der Zwillingskrystalle von Wichtigkeit, weil man aus ihnen und in Verbindung mit der Lage des Punktes V und der Länge der Verticale VC aufser der Richtung auch das Verkürzungs-Verhältnifs der Axen des Nebenkrystalls für beliebige Ansichten ohne Schwierigkeit construiren und berechnen kann.

Nunmehr haben wir nur noch den Weg zu ermitteln, auf welchem aus den Axenschnitten der Zwillingsfläche $= \frac{a}{\mu} : \frac{b}{\nu} : c$ der Zonenpunkt Z der Zwillingsaxe, sowie der correspondirende Zonenpunkt O_1 zu finden sey; diese Ermittelung ist für rechtwinklige Axen leicht, für schiefwinklige mit einigen Weitläufigkeiten verbunden; im Allgemeinen benutzen wir aber hierzu neben der Projectionsebene durch die Axen a, b eine zweite Projectionsebene durch die Zwillingsaxe CZ und die Axe c, in welcher also auch die Zonenaxe OC und folglich auch deren correspondirende $O_1 C$ belegen ist; ferner erscheinen in ihr die Projectionsebene der Axen a, b des Grundkrystalls und die mit ihr parallele Fläche $= \infty a : \infty b : c$ als parallele Sectionslinien $O_1 O$ und C nach ∞N durch die Punkte O und C, sowie die correspondirende Fläche der letztgenannten als Sectionslinie CN_1, deren directe Bestimmung im Interesse der Kürze der Rechnung oft von Werth ist.

Die zu bestimmenden Elemente sind nun

1) die Richtung der Linie OZ gegen eine der Axen a oder b;

2) die in dieser Linie zu messenden Centraldistanzen OZ, $O_1 O$ und $N_1 O$.

Für rechtwinklige Axen steht die Projectionsebene durch die Zwillingsaxe und die Axe c, sowohl senkrecht auf der Projectionsebene durch die Axen a und b, als auch auf der

Zwillingsfläche, und somit senkrecht auf der Sectionslinie der Zwillingsfläche.

Wenn daher in der Projectionsebene durch die Zwillingsaxe TC (Taf. IV Fig. 8) die Sectionslinie der Zwillingsfläche ist, so ist der Winkel $TCO = \delta =$ der Neigung der Zwillingsfläche zur Axe c und bestimmt durch die Gleichung

$$\tang \delta = \frac{TO}{CO},$$

oder, wenn $CO = 1$ gesetzt wird

$$\tang \delta = \frac{\frac{a}{\mu} \cdot \frac{b}{\nu}}{\sqrt{\left(\frac{a}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{b}{\nu}\right)^2}},$$

woraus, da Winkel $TCZ = 90^\circ$, die Centraldistanz OZ des Zonenpunktes der Zwillingsaxe $= \cotg \delta$ folgt.

Da ferner Winkel $O_1 CO = 180^\circ - 2(90^\circ - \delta) = 2\delta$, so ergiebt sich die Centraldistanz $O_1 O = \tang 2\delta$, und aus der Rechtwinkligkeit der Axen die Centraldistanz $ON_1 = \cotg 2\delta$.

Direct aus den Axenabschnitten $= \frac{a}{\mu} : \frac{b}{\nu} : c$ der Zwillingsfläche abgeleitet, ist

$$OZ = \sqrt{\left(\frac{\mu}{a}\right)^2 + \left(\frac{\nu}{b}\right)^2}$$

und die Coordinaten des Zonenpunktes Z

$$\frac{a}{m_0} = -\frac{\mu}{a}, \quad \frac{b}{n_0} = -\frac{\nu}{b} \ldots$$

Für schiefwinklige Axen kann man die Coordinaten des Zonenpunktes Z entweder durch Auflösung einer Reihe von sphärischen und ebenen Dreiecken finden, oder für das schiefwinklige Axensystem ein rechtwinkliges substituiren; indessen scheint sich mit Rücksicht auf die Anwendung geometrischer Construction nachstehender Weg am meisten zu empfehlen.

In dem zwei- und eingliedrigen Axensystem (Taf. IV Fig. 9 *a* Projectionsbild) seyen AO und BO Theile der Axen a und b, und in O die Axe c so errichtet, daſs C senk-

recht über V gedacht wird; mithin, wenn der Winkel $COV = \beta$, $OV = c\cos\beta$ und $CV = c\sin\beta$ ist; AB sey die Sectionslinie der Zwillingsfläche. Man zieht nun VU senkrecht auf AB und findet (Fig. 9 *b* Profil) den Zonenpunkt Z der Zwillingsaxe durch die Proportion $VU:CV = CV:VZ$.

Man bilde nun (Fig. 9 *c* Profil) aus OZ, CZ und $OC = c$ das Dreieck OCZ und findet die Centraldistanzen O_1O und N_1O durch Verdoppelung der Winkel OCZ und $N\infty CZ$ wie für den allgemein correspondirenden Zonenpunkt P_1.

Für einen Zwilling des zwei- und eingliedrigen Systems seyen (Fig. 10 Projectionsbild) AO und BO Theile der Axen a und b, und in O die Axe c so errichtet, daſs ihr Endpunkt C senkrecht über V gedacht wird, so daſs, wenn Winkel $BOC = \alpha$ und der Winkel zwischen den Axenebenen BOC und $BOA = B$,

$$LO = c\cos\alpha$$
$$LV = c\sin\alpha\cos B$$
$$CV = c\sin\alpha\sin B$$

gefunden wird; AB ist die Sectionslinie der Zwillingsfläche.

Unter Benutzung obiger Werthe zieht man VU senkrecht auf AB und bestimmt VZ durch die Proportion $VU:CV = CV:VZ$ und verfährt dann weiter, wie für das zwei- und einaxige System angegeben wurde.

Will man die Construction für den Zwilling des ein- und eingliedrigen Systems durch Rechnung verfolgen, so bedarf man noch der Hülfslinien VB und VO.

Da $BL = BO - LO$ und LV berechnet, so findet man mit Hülfe des rechtwinkligen Dreiecks VBL die Seite VB und den Winkel VBL, welcher um den aus Dreieck OBA zu berechnenden Winkel OBA vermehrt, den Winkel VBU giebt. Aus diesem und der Seite VB folgt in dem rechtwinkligen Dreieck VBU die Seite VU, so daſs dadurch das erste Glied der Proportion $VU:CV = CV:VZ$ gefunden wird, in der bereits die mittleren Glieder bekannt waren; ferner berechnet man aus Dreieck OVL den Winkel LVO, sowie die Seite OV; da nun Winkel UVL = Winkel OBA, so ergiebt sich der Winkel OVZ als

Complement der Winkelsumme *LVO* und *OBA*, so dafs die Elemente des Dreiecks *OVZ* gegeben sind, also die Länge *OZ*, d. h. die Centraldistanz des Zonenpunktes der Zwillingsaxe, sowie der Winkel zwischen *OZ* und den Axen *a*, *b*, berechnet werden kann.

Um das specielle Zwillingsgesetz eines Zwillingskrystalls d. h. die Zwillingsfläche oder Zwillingsaxe zu finden, dienen ganz besonders die gemeinschaftlichen Zonen zum Ausgangspunkt.

Wenn man deren zwei beobachtet, so ist die von ihnen bestimmte Fläche die Zwillingsfläche. Kann man direct oder indirect nur eine gemeinschaftliche Zone erkennen, so mufs man den Umstand zu Hülfe nehmen, dafs die Zwillingsfläche jederzeit den Winkel oder sein Complement halbirt, den eine Fläche mit ihrer correspondirenden bildet.

Kann man keine gemeinschaftliche Zone beobachten, so mufs man nach Anleitung des Vorstehenden drei Flächen des einen Individuums, die *nicht* in einer Zone liegen, bezogen auf die Axen des anderen Individuums durch Winkelmessung feststellen, die Axen des letzteren zum Projectionsbilde zum Anhalten nehmen und die durch Winkelmessung bestimmten Flächen in Form von Sectionslinien eintragen. Die von ihnen bestimmten drei Zonenpunkte werden nun als correspondirende betrachtet und mit den ihnen entsprechenden des Grundkrystalls durch Linien verbunden; schneiden sich letztere in einem Punkte, so ist diefs der Zonenpunkt der Zwillingsaxe, wo nicht, so ist die betreffende Verwachsung nicht mit Hülfe einer hypothetischen Drehung von 180° um eine Zwillingsaxe zu erklären.

Als Beispiel betrachten wir einen Zwilling des Stauroliths von Faïdo (Fig. 11 *a*, *b*). Der einfache Krystall zeigt die gewöhnlichen Flächen *P*, *M*, *O* und *r*. Nach Naumann ist der (von unserer Axe *a* halbirte) Winkel $M \mid M =$ 129° 20′ und der (von unserer Axe *c* halbirte) Winkel $r \mid r$ = 69° 16′; hiernach ist

$$a : b : c = 0{,}69071 : 1{,}45902 : 1$$
$$= 1 : 2{,}11233 : 1{,}4478$$

Bei genügender Ausdehnung der Fläche O tritt an Zwillingen sogleich der Parallelismus der Kanten $O \mid r$ an je zwei Flächen des Zeichens r entgegen, dem auch die vier einspringenden Kanten folgen, welche die Flächen O des einen Krystalls mit den Flächen O_1 des anderen Krystalls machen. Die Zone des Zeichens $= a, \frac{1}{\infty} b$ ist daher eine gemeinschaftliche. Von dem einspringenden Winkel $O \mid O_1$ wurde mittest eines Tropfens leichtflüssigen Metalls (Composition nach Lipkowitz, Schmelzpunkt 60° R.) ein Abdruck genommen und der Winkel des Abdrucks mit 119° 40′ gemessen.

Da die anliegenden Flächen dieses Winkels correspondirende sind, so wird dieser Winkel von der Zwillingsfläche halbirt, so dafs ihr ein Axenschnitt

$$\frac{b}{n} = \frac{\tan 59^\circ 50' \sin 34^\circ 38' b}{\tan 34^\circ 38' \tan 64^\circ 40'} = 0{,}67016\, b$$

entspricht, wofür

$$0{,}6666 \ldots b = \tfrac{2}{3} b$$

zu setzen ist, einer Abmessung von 119° 24′ entsprechend.

Führt man, um dem Zonenpunkte der Zwillingsaxe positive Coordinaten zu verschaffen, die Zwillingsfläche mit negativen Vorzeichen ein, so berechnen sich ihre Axenschnitte

$$\frac{a}{\mu} = -0{,}69071 = -\frac{1}{1{,}44778}$$

$$\frac{b}{\nu} = -0{,}97268 = -\frac{1}{1{,}02809}.$$

Es macht ferner die Linie OZ mit der Axe b einen Winkel von 54° 37′; die Centraldistanz OZ des Zonenpunktes der Zwillingsaxe ist

$$= \cot 29^\circ 23' = +1{,}775678$$

und die Coordinaten des Punktes Z

$$\frac{a}{m_0} = +1{,}44778 = +\frac{1}{0{,}69071}$$

$$\frac{b}{n_0} = +1{,}02809 = +\frac{1}{0{,}97268};$$

die Centraldistanz $O_1 O$ ist $= -\tan 58^\circ 46' = -1{,}64916$ und die Coordinaten des Punktes O_1

$$\frac{n}{m} = -1{,}34487 \quad = -\frac{1}{0{,}743564}$$

$$\frac{b}{n} = -0{,}955015 = -\frac{1}{1{,}047104};$$

die Centraldistanz $N_1 O$ ist $= 0{,}606257$ und die Axenschnitte der Sectionslinie der correspondirenden Gradendfläche

$$\frac{a}{\mu} = 0{,}743564 = \frac{1}{1{,}34487}$$

$$\frac{b}{\nu} = 1{,}047104 = \frac{1}{0{,}955015}.$$

Wir zeichnen jetzt das Projectionsbild (Taf. IV Fig. 12); zunächst das Axenkreuz mit dem Nullpunkte O und die Axenschnitte A und B der Zwillingsfläche $= -a : -\frac{2}{3} b : c$; D wird der unendlich ferne Zonenpunkt in der Axe a und E derselben in der Axe b genannt; eingetragen werden nun noch für den Grundkrystall die Säule M mittelst der Sectionslinien OF und OG, und das Querprisma r mittelst der Sectionslinien AF und MG; die Sectionslinie der Fläche O fällt mit der Axe a zusammen, die Sectionslinie der Fläche P liegt im Unendlichen.

Nun zieht man OZ senkrecht auch auf AB und giebt den Centraldistanzen $O_1 O$, OZ und $N_1 O$ die berechneten Werthe; die parallel mit AB durch N_1 gezogene Sectionslinie ist die correspondirende der Gradendfläche. Die Verbindung von O_1 mit A, einem gemeinschaftlichen Zonenpunkte, giebt die correspondirende Sectionslinie von OA, also die der Abstumpfung der scharfen Säulenkante, ebenso $O_1 B$ die der (nicht ausgebildeten) Abstumpfung der stumpfen Säulenkante, und die Durchschnittspunkte dieser beiden Linien D_1 und E_1 mit der durch N_1 gezogenen Sectionslinie der correspondirenden Gradendfläche: die correspondirenden Zonenpunkte der Axen a und b; die Verbindung A und E_1 ist die correspondirende der Sectionslinie AF, da man diese auch mit AE bezeichnen kann.

Es sind nun noch die correspondirenden Sectionslinien von OF, OG und MG zu finden; hierzu kann man verschiedene Wege einschlagen, nämlich:

1) Man ermittelt mit Hülfe der Dreiecke TCZ, GCZ und MCZ, worin C der aufserhalb der Projectionslinie liegende Endpunkt der Axe c ist, die Lage der correspondirenden Zonenpunkte F_1, G_1 und M_1.

2) Man sucht den correspondirenden Zonenpunkt M_1 als Schnittpunkt von $O_1 A$ und ZM, wobei man die Schwierigkeit, dafs M_1 sehr entfernt zu liegen kommt, durch die Construction des verjüngten Dreiecks $A(M)(M_1)$ beseitigt, so dafs mit Hülfe eines zweiten verjüngten Dreiecks $E_{II}(A)(M_{II})$ die Linie $E_1(M_{II})$ als Verbindungslinie von E_1 mit dem sehr entfernten Zonenpunkte M_1 gefunden wird, die also die correspondirende Sectionslinie von MG bildet; sodann werden die correspondirenden Zonenpunkte G_1 und F_1 als Durchschnittspunkte der Linien GZ und FZ mit $E_1 A$ und $E_1 M_1$ gefunden; ihre Verbindung mit O_1 giebt dann die Sectionslinien $O_1 F_1$ und $O_1 G_1$.

3) Am bequemsten aber benutzt man die gemeinschaftlichen Zonenpunkte J, K und H, von denen man die ersten beiden mit O_1 und den letzten mit E_1 verbindet, so dafs $O_1 J$ die corresspondirende Sectionslinie von OF, $O_1 K$ die von OG, und $E_1 H$ die von MG ist. Nach dieser Weise rechnen wir wie folgt.

Aus den bekannten Coordinaten von O_1 und A folgt nach der Sectionslinienformel

$$\frac{1}{\mu} = -a = -\frac{1}{1,44778}$$
$$\frac{1}{\nu} = +0,691135\,b = +\frac{1}{0,99169}.$$

Die Coordinaten des Zonenpunktes $J = -\frac{2}{3}a, -\frac{2}{5}b$ in Verbindung mit den Coordinaten von O_1 geben für die Sectionslinie $O_1 Z$ die Axenschnitte

$$\frac{1}{\mu} = +2,03099\,a = +\frac{1}{0,71285}$$
$$\frac{1}{\nu} = -0,33418\,b = -\frac{1}{2,05095};$$

ferner die Coordinaten des Zonenpunktes $K = +2a, \ -2b$ in Verbindung mit den von O_1 die Axenschnitte von $O_1 K$

$$\frac{1}{\mu} = -3,86735\,a = -\frac{1}{0,37436}$$
$$\frac{1}{\nu} = -1,31826\,b = -\frac{1}{0,51992}.$$

Um die Axenschnitte der Sectionslinien $E_1 A$ und $E_1 H$ in Zahlen auszudrücken, bedürfen wir der Coordinaten des Zonenpunktes E_1, welche wir aus den bekannten Axenschnitten der Linie $E_1 N_1$ und den noch vorher zu berechnenden der Sectionslinie $O_1 E_1 = O_1 B$ finden.

Die Axenschnitte der Linie $O_1 E_1$ folgen aus den Coordinaten der Zonenpunkte O_1 und B

$$\frac{1}{\mu} = -107,22947\,a = -\frac{1}{0,0135017}$$
$$\frac{1}{\nu} = -\tfrac{2}{3}\,b = -\frac{1}{1,02809},$$

woraus in Verbindung mit den Axenschnitten von $E_1 N_1$ sich die Coordinaten von E_1

$$\frac{1}{m} = +2,09614\,a = +\frac{1}{0,69069}$$
$$\frac{1}{n} = -0,67972\,b = -\frac{1}{1,008343}$$

ergeben; hiernach sind die Axenschnitte von $E_1 A$

$$\frac{1}{\mu} = -a = -\frac{1}{1,44787}$$
$$\frac{1}{\nu} = -0,21954\,b = \frac{1}{3,12197}$$

und für $F_1 H$, da die Coordinaten von $H = +a, \ -\tfrac{4}{3}b$,

$$\frac{1}{\mu} = +3,25580\,a = +\frac{1}{0,44468}$$
$$\frac{1}{\nu} = -1,93247\,b = -\frac{1}{0,35467}.$$

Im Interesse einer genauen Basis für die Zeichnung berechnen wir noch die Coordinaten von D_1 als correspondirenden Zonenpunktes der Axe a, welche sich ergeben

$$\frac{1}{m} = +0{,}01955\,a = \frac{1}{74{,}05993}$$

$$\frac{1}{n} = +0{,}68861\,b = \frac{1}{0{,}99533}.$$

Der einspringende Winkel, den die Fläche $r = +a : \infty b : c$, repräsentirt durch die Sectionslinie MH, mit ihrer correspondirenden, repräsentirt durch die Sectionslinie E_1H, macht, berechnet sich, wenn man die Axenschnitte von $MH = \frac{1}{\mu}, \frac{1}{\nu}$ und die von $E_1H = \frac{1}{\mu_1}, \frac{1}{\nu_1}$ nennt, mit Hülfe der Cosinusformel des regulären Systems durch den Ausdruck

$$\cos\varphi = -\frac{1+\mu\mu_1+\nu\nu_1}{\sqrt{1+\mu^2+\nu^2}\,\sqrt{1+\mu_1{}^2+\nu_1{}^2}} = \cos 144^\circ\, 17',$$

oder mit Hülfe des Zonenpunktes H, dessen Coordinaten $= \frac{1}{m}, \frac{1}{n}$ heifsen mögen, als Complement der Differenz zweier Winkel φ_1 und φ_2, gefunden durch die Ausdrücke

$$\operatorname{tang}\varphi_1 = \frac{\sqrt{m^2n^2+m^2+n^2}}{m\mu - n\nu} = \operatorname{tang} 39^\circ\, 9'\, 38''$$

$$\operatorname{tang}\varphi_2 = \frac{\sqrt{m^2n^2+m^2+n^2}}{m\mu_1 - n\nu_1} = \operatorname{tang} 74^\circ\, 52'\, 23'',$$

indem $\varphi = 180^\circ - (\varphi_2 - \varphi_1) = 144^\circ\, 17'\, 15''$ ist.

Die Fläche $O = \infty a : b : \infty c$ des Nebenkrystalls, zu der die Sectionslinie O_1A gehört, macht mit den Säulenflächen des Grundkrystalls häufig einspringende Winkel; der mit der von OF repräsentirten Säulenfläche gebildete berechnet sich mit Hülfe des Durchschnittspunktes von O_1A und OF, dessen Coordinaten

$$\frac{1}{m} = +\frac{1}{0{,}647005},\quad \frac{1}{n} = +\frac{1}{0{,}30630}$$

sind, auf $149^\circ\, 5'$, beziehungsweise $30^\circ\, 55'$; und der mit der von OG repräsentirten Säulenfläche gebildete mit Hülfe des Durchschnittspunktes von OG und O_1A, dessen Coordinaten

$$\frac{1}{m} = -\frac{1}{3{,}54256},\quad \frac{1}{n} = +\frac{1}{1{,}67708}$$

sind, auf $81^\circ\, 15'$, beziehungsweise $98^\circ\, 45'$.

Die Zwillinge des Staurolithes haben schon bei den älteren Mineralogen wegen ihrer nahen Beziehungen zum regulären Krystallsystem Aufmerksamkeit erregt. Unser Projectionsbild giebt eine bequeme Anleitung dieser Speculation zu folgen; man erkennt, dafs die dem Nebenkrystalle angehörenden Coordinaten und Axenschnitte sehr nahe in rationellen Verhältnissen zu den Axeneinheiten des Grundkrystalls stehen, und es sämmtlich werden, wenn man ein einziges der Elemente des Nebenkrystalls in das ihm nahe liegende rationelle Verhältnifs eintreten läfst, wenn man z. B. die Coordinaten von $Z = +2a, +\frac{2}{3}b$, die von $E_1 = +2a, -\frac{2}{3}b$, die von $O_1 = -2a, -\frac{2}{3}b$ etc setzt; in diesem Falle findet aber das Haüy'sche Einheitsverhältnifs der Axen, nämlich:

$$a : b : c = \sqrt{2} : 3 : 2$$

statt. Projicirt man nun die in unserer Figur durch Sectionslinien ausgedrückten Flächen auf die Ebene der Axen b und c und substituirt für diese beiden Axen zwei andere, welche mit ihnen 45° machen, und giebt ihnen die Einheitslänge von a, so erhalten sämmtliche Flächen rationelle Axenschnitte des regulären Krystallsystems, und zwar fallen:

in das Leucitoïd $= \frac{1}{3}a : a : a$ die Säulenflächen M,

in das Leucitoëder $= \frac{1}{2}a : a : a$ die Flächen des Querprismas r,

in das Granatoëder $= a : a : \infty a$ die geraden Endflächen und Abstumpfungen der scharfen Säulenkante, sowohl für den Grundkrystall, als auch für den Nebenkrystall; in der fünften Granatoëderfläche liegt dann die Zwillingsfläche und in der längeren Diagonale der sechsten Granatoëderfläche die Zwillingsaxe.

III. *Ueber das Schillern gewisser Krystalle;* *von E. Reusch.*

(Fortsetzung des Aufsatzes in Bd CXVI, S. 392).

III. Hessel's Satz über schillernde Krystallflächen.

§. 9.

Hessel verweilt sowohl in seiner ersten Arbeit in Kastner's Archiv l. c., als in einem mir erst unterdessen aufgestoſsenen Aufsatz in diesen Annalen (Bd. 79, S. 442) mit Vorliebe an einer Eigenthümlichkeit schillernder Krystallflächen, die sich kurz in folgender Weise bezeichnen läſst: Ist *OQ* die Richtung des Schillerns für eine beliebige Incidenz *PO*, so wird, wenn man den Krystall mit einer Geraden, welche den Winkel *POQ* halbirt, als Drehaxe verbindet, der Schiller sehr nahe dieselbe Richtung behalten, während der Krystall bei gleichbleibender Incidenz *PO* um jene Axe ringsum gedreht wird. Bei dem diffusen Schiller des Labradors könnte man wirklich versucht seyn, zu glauben, die Schillerrichtung sey unter den angegebenen Umständen constant; an dem viel schärferen Nebelbild des Adulars habe ich jedoch deutlich die allerdings kleinen Abweichungen beobachten können. Im Folgenden will ich vorerst zeigen, wie diese Erscheinung am Glaukoskop beobachtet werden kann, und dann nachweisen. daſs sie eine einfache Consequenz der Hypothese von den inneren Durchgängen ist.

Vor dem Instrument (Fig. 22, *a*, *b*) [1]) stehe in passender Höhe eine Lichtflamme in einer dem Verticalkreis parallelen durch *O* gehenden Ebene. Der Krystall werde nun zuerst mit Wachs horizontal oder genauer so bei *O* am Stabe befestigt, daſs die Normale der geschliffenen Fläche mit der verticalen Drehaxe der Alhidade *bb* zusammenfällt; alsdann läſst sich das Rohr des Obertheils so neigen und

1) Band 116, Taf. III.

dann fixiren, dafs das in der Krystallfläche gesehene Spiegelbild der Flamme mit dem Kreuzpunkt des Rohrs zusammenfällt. Diese vorbereitende Procedur hat den Zweck zu bewirken, dafs die Richtung des einfallenden Lichts und die optische Axe des Rohrs gleiche Winkel mit der verticalen Axe bilden, um welche der Krystall nachher gedreht werden soll. Endlich hat es keine Schwierigkeit den Krystall auf seiner Wachsunterlage so zu neigen, dafs, statt des Spiegelbildes, das Nebelbild mit dem Kreuzpunkt zusammenfällt. Ist diefs erreicht, so entfernt sich, auch bei beliebiger Drehung um die Verticalaxe, das Nebelbild nur wenig von dem Kreuzpunkte.

Dafs die Annahme innerer Durchgänge diese artige Erscheinung vollständig erklärt, habe ich experimentell dadurch nachgewiesen, dafs ich die eben beschriebenen Proceduren mit einem kleinen Glasprisma durchgeführt habe, dessen brechender Winkel etwa 16° betrug. Das dem Nebelbilde entsprechende Spectralbild (§. 1) hat eine genügende Schärfe, um die kleinen Abweichungen von der ursprünglichen Einstellung, sowie das Wiederzusammentreffen mit derselben sicher erkennen zu lassen.

Um aber den theoretischen Grund dieser Erscheinung zu zeigen, knüpfe ich an die Betrachtungen des §. 5 an. Ist PO eine beliebige Incidenz, so erhält man die Richtung OQ des Schillers dadurch, dafs man das auf der innern Kugel liegende P auf die äufsere Kugel in p (Fig. 20) [1]) projicirt, pi zieht, $iq = ip$ macht, und q nach Q auf die innere Kugel projicirt. Da nun die Punkte p und q gleichen Abstand von der Hauptebene ab haben, so gilt dasselbe auch von ihren Projectionen P und Q; es wird daher die Mitte X des diese Punkte verbindenden Grofskreisbogens PQ ebenfalls in der Ebene ab liegen. Hieraus folgt, dafs die Halbirungslinie OX des Winkels POQ, welchen Incidenz und zugehörige Schillerrichtung mit einander bilden, allezeit in der Haupteinfallsebene liegt. Ferner läfst sich durch i ein zweiter Bogen $p_1 q_1$ gelegt denken, der mit

1) Band 116, Taf. III.

pq gegen ab symmetrisch ist, wobei wir annehmen, die Punkte p und p_1, q und q_1 gehören paarweise zusammen. Die Projectionen P_1 und Q_1 der Punkte p_1 und q_1 auf die innere Kugel bestimmen alsdann eine weitere Incidenz $P_1 O$ und die zugehörige Schillerrichtung OQ_1, und es ist einleuchtend, dafs der Winkel $P_1 O Q_1 = POQ$, sowie dafs beiden dieselbe Halbirungslinie OX entspricht. Hiernach können die vier Richtungen OP, OQ, OP_1, OQ_1 angesehen werden als die Mantellinien eines Kreiskegels, dessen Spitze in O, Axe OX und dessen Basis der durch die Punkte PQP_1Q_1 gelegte Kreis ist, und man begreift, dafs, wenn bei einer Drehung des Krystalls um OX eine jener vier Mantellinien mit der constanten Eintrittsrichtung PO zusammenfällt, der Schiller jedesmal nach der diametral gegenüberliegenden Mantellinie (OQ) austreten wird.

Um aber zu zeigen, dafs, wenn andere Mantellinien des Kreiskegels als die betrachteten vier als Eintrittsrichtungen angenommen werden, die ihnen diametral gegenüberliegenden Mantellinien nicht mehr genau die entsprechenden Schillerrichtungen sind, projicire man den Kreis PQP_1Q_1 von der innern Kugel auf die äufsere, und bemerke, dafs die so erhaltene doppeltgekrümmte Curve zwar symmetrisch gegen ab, aber nicht gegen den darauf senkrechten Bogen cid liegt, oder, wenn man lieber will, dafs der Punkt i nicht ein allgemeiner Mittelpunkt für diese Curve ist. Ist daher $P_2 O$ eine beliebige von den vier betrachteten abweichende Mantellinie, so projicire man P_2 auf die äufsere Kugel in p_2, ziehe $p_2 i$, mache auf dessen Verlängerung $iq_2 = ip_2$; dann fällt q_2 nicht auf den Umfang jener sphärischen Curve, entfernt sich aber um so weniger davon, je näher i bei n liegt und je kleiner der Winkel POX ist. Die Schillerrichtung OQ_2 liegt daher nur in der Nähe der Mantellinie, welche der $P_2 O$ gegenüberliegt.

Geschieht die ursprüngliche Einstellung in der Hauptebene, so fallen die Punkte p, p_1 und q, q_1 zusammen; geschieht sie in einer darauf senkrechten Ebene, so fallen die Punkte p, q_1 und $p_1 q$ auf cid zusammen. Je zwei

andere Paare diametraler Mantellinien des Kreiskegels stehen dann nahezu, aber nicht streng in der Beziehung, welche zwischen den Richtungen des Eintritts und des Schillers besteht.

§. 10.

Die im Bisherigen vorgetragene Theorie des Schillerns könnte vielleicht Manchen, die auf geometrische Anschauung keinen Werth legen, weniger conveniren; ich erlaube mir daher nachträglich eine etwas kürzere Darstellung, durch welche auch ich mir zuerst die Sache klar gemacht habe, zu geben und daran eine kurze Besprechung des Hessel'schen Satzes zu knüpfen. Um den Mittelpunkt O des schillernden Krystalls werde mit beliebigem Halbmesser eine Kugel beschrieben; diese werde von der Normalen des Schliffs in N (Fig. 1 Taf. IV) von der Normalen der inneren Durchgänge in i, und von einem beliebig einfallenden Strahl PO in P getroffen. Man ziehe nun $NP = \alpha$, bestimme $Np = \beta$ durch die Gleichung $\sin\alpha = n \sin\beta$, verbinde p mit i und mache auf der Verlängerung von pi, $iq = ip$; dann ist $Nq = \beta_1$ und hieraus ergiebt sich $NQ = \alpha_1$ mit der Gleichung $\sin\alpha_1 = n \sin\beta_1$. Die so bestimmte Richtung OQ ist die des Schillerns für die Incidenz PO. Zwischen den Winkeln $pNi = \vartheta$, $iNq = \vartheta_1$, $NOi = \varphi$ und den übrigen Gröfsen bestehen dann, wie man leicht sieht, die in §. 5 gegebenen Relationen.

Es läfst sich nun vorerst zeigen, dafs der die Punkte P und Q verbindende Grofskreisbogen Ni, dessen Ebene die Haupteinfallsebene ist, in X halbirt wird. Denn es ist einmal

$$\sin PX = \frac{\sin NP \sin\vartheta}{\sin NXP} = \frac{n \sin Np \sin\vartheta}{\sin NXP},$$

$$\sin QX = \frac{\sin NQ \sin\vartheta_1}{\sin NXQ} = \frac{n \sin Nq \sin\vartheta_1}{\sin NXQ},$$

dann geben die Dreiecke Nip und Niq, in welchen $pi = iq$ ist,

$$\sin pi = \frac{\sin Np \sin\vartheta}{\sin piN} = \frac{\sin Nq \sin\vartheta}{\sin qiN} = \sin qi,$$

woraus folgt

$$\sin Np \sin \vartheta = \sin Nq \sin \vartheta_1.$$

Diefs verbunden mit den zwei ersten Relationen erhält man aber $PX = QX$.

Man kann aber weiter zeigen, dafs es aufser der Stellung ON noch drei weitere Stellungen der Krystallnormalen giebt, für welche der constanten Incidenz nach PO immer dieselbe Schillerrichtung OQ entspricht; denn verlängert man NX bis $N_1X = NX$ ist und zieht N_1P und N_1Q, so ist $N_1P = NQ$, $N_1Q = NP$; und wenn man weiter $N_1p_1 = Nq$, $N_1q_1 = Np$ macht, so wird der Bogen p_1q_1 durch XN_1 in i_1 halbirt. Der Strahl PO schlägt nun nach der ersten Brechung die Richtung p_1O, nach der Reflexion im Innern die Richtung Oq_1 und nach seinem Austritt die Richtung OQ ein. Zwei weitere Lagen der Normalen ergeben sich endlich dadurch, dafs man durch X einen Bogen legt, dessen Endpunkte N_2 und N_3, der erste mit N_1, der zweite mit N symmetrisch gegen PQ liegen; denn in Betreff der so bestimmten Dreiecke PQN_2, PQN_3 gilt dasselbe was über das Dreieck PQN_1 gesagt wurde. Die vier Punkte $N \ldots N_3$ liegen daher in einerlei Abstand von X und symmetrisch sowohl gegen PQ, als gegen einen darauf senkrechten, durch X gehenden Grofskreisbogen.

IV. Der schillernde Adular.

§. 11.

Die Krystallform des Feldspaths, dessen durchsichtigste Varietät der Adular ist, darf wohl als bekannt vorausgesetzt werden. Zur Orientirung enthält Fig. 2 Taf. IV einige der Hauptflächen: P ist der erste, M der zu P senkrechte zweite Blätterbruch, TT' die Säule, deren stumpfe Kanten durch K und K' abgestumpft werden. Die Flächen x, y liegen mit P und K in derselben zur Medianebene senkrechten Zone; von einer weiteren zu derselben Zone gehörigen Fläche δ zwischen K und y wird später die Rede seyn. Nimmt man als Verticalaxe die den Säulenkanten parallele Gerade Oc, legt die Axe Oa parallel P und zieht

ca parallel der Fläche *x*, so ist nach den gewöhnlichen Angaben $\angle cOa = 63^\circ\ 53'$, $\angle Oac = 50^\circ\ 19',2$, woraus $Oa = 1{,}1851 . Oc$ gefunden wird. Die Axe *b* senkrecht zur Medianebene haben wir für unsere Untersuchung nicht nöthig. — Die Flächen *P*, *x*, *y* haben der Reihe nach die Symbole (0, 0, 1), (1, 0, 1), (2, 0, 1).

Ueber die Lage der inneren Durchgänge, welche im Adular den Schiller bewirken, hat mir zuerst der labradorisirende Feldspath von Fredriksvärn einigen Aufschlufs gegeben. Das betreffende Stück hatte eine gute Schlagfläche nach *K*; lag nun diese horizontal und war der spitzige Winkel *PiK* nach vorn gegen ein Fenster gekehrt, so sah man den blauen Lichtschein in verticaler Richtung. Auf dem *K* des zugehörigen Zwillings erschien der Lichtschein nachdem der Krystall um eine verticale Axe um 180° gedreht worden war. Hiernach vermuthete ich, dafs die inneren Durchgänge senkrecht auf *M* stehen und dafs eine ihnen parallele Ebene den scharfen Winkel *Pik* abstumpfen werde.

Der schon in der Einleitung besprochene Lichtschein auf Schliffen, die senkrecht auf *P* und *M* stehen, wie *ss'* (Taf. IV Fig. 2), gestattet noch etwas weiter zu gehen. An jedem Stück findet man, dafs die *M* rechts und links vom Beobachter liegen, wenn derselbe, bei horizontaler Lage des Schliffs, den Schiller in verticaler Richtung sieht. Enthält aber der Krystall noch Andeutungen der Säulenkanten *M* | *T*, so zeigt sich, dafs die Kanten nach vorn abfallen, wenn der Schiller am stärksten ist: eben dahin fallen daher auch die Durchgänge ab. Diefs zusammengehalten mit dem vorhin in Betreff des labradorisirenden Feldspaths Bemerkten, kommt man, da *ss'* wenig von *y* verschieden ist und unter der Annahme, dafs in beiden Fällen dasselbe System von Durchgängen im Spiele sey, zu dem Schlufs, dafs dieselben einer zwischen *K* und *y* liegenden Fläche parallel seyen.

Eine ganz andere Gattung von Erscheinungen als die bisher betrachteten, führt noch schneller zum Ziel, wenn sie auch vielleicht zu genaueren Bestimmungen weniger

geeignet ist. Bei den bisher in Betracht gezogenen Schillerwirkungen war die schillernde Fläche zugleich Eintrittsfläche für das Licht; man könnte sie daher kurz, aber nicht sehr genau, *katoptrische* nennen. Es läfst sich aber erwarten, dafs die inneren Durchgänge auch auf das den Krystall durchsetzende Licht modificirend wirken. In der That kann man an Adularstücken, welche tafelförmig nach *M* oder *P* sind, bei passender Stellung gegen die Lichtquelle Lichtscheine beobachten, welche von Licht herrühren, das auf der vom Beobachter abgewendeten Seite eingetreten ist und nach Reflexionen und sonstigen Modificationen an den, wie es scheint, sehr regelmäfsig gelagerten inneren Durchgängen, durch die gegenüberliegende Fläche austritt. Man erhält so *dioptrische* Lichtscheine und Nebelbilder, und es ist auffallend, dafs diese an den allerdünnsten Splittern nach *M* oder *P* so leicht nachweisbaren Erscheinungen von den Mineralogen nicht erwähnt werden.

Ich werde später hierauf ausführlicher zu sprechen kommen und will zunächst nur Einiges beibringen, das auf die Orientirung der inneren Durchgänge Bezug hat. Man sehe durch eine nach *M* tafelförmige Platte von einigen Millimetern Dicke nach einer Kerzenflamme; Auge, Krystall und Flamme seyen in einerlei Höhe und die *M*-Flächen allezeit vertical; alsdann findet man leicht eine solche Stellung der Platte, bei welcher in einer durch die Flamme gehenden Horizontalen rechts und links von derselben in gleichem Abstand schöne Beugungsbilder, an Gitterspectra erinnernd, gesehen werden. Unter diesen Umständen fällt das Licht senkrecht auf die Platte und die *P*-Flächen machen etwa 16° mit dem Horizont. Die Erscheinung wird nicht geändert, wenn man den Krystall um 180° um eine Axe dreht, welche, in der Ebene der *M* liegend, horizontal oder vertical seyn kann. Dreht man aber jetzt den Krystall aus seiner ersten Stellung um eine Verticalaxe langsam etwa nach rechts, so wird das linke Beugungsbild immer schwächer und verschwindet endlich; das rechte wird heller und geht bei genügender Drehung in ein dioptrisches Nebelbild

über, das sich wenig von dem katoptrischen unterscheidet. Genau dasselbe findet bei einer Drehung nach Links statt. Ich denke, diese Erscheinungen weisen deutlich genug auf ein System von Durchgängen, welche senkrecht auf *M* stehen und mit *P* einen Winkel von etwa 74° machen.

§. 12.

Dafs die inneren Durchgänge senkrecht auf *M* stehen, sieht man am besten an einem Präparate, dessen Schlifffläche *S* möglichst genau senkrecht zu *M* ist und von *K* nicht zu sehr abweicht. Befestigt man dasselbe am horizontalen Goniometer so, dafs *M* horizontal wird und folglich *P* und *S* vertical stehen, so sieht man bei horizontal einfallendem Licht und Drehung des Limbus sammt Krystall der Reihe nach die Spiegelbilder in *P* und *S*, sowie das Nebelbild in der letzteren Fläche.

Bei der Herstellung eines solchen Präparats bin ich folgendermafsen verfahren: von einem gröfseren Stücke Zillerthaler Adulars, welches *P* und *M*, sowie Andeutungen der Säulenkante *M* | *T* an sich trug, wurde ein Stückchen so ziemlich nach *K* abgeschnitten, und zwar in der bekannten Weise mit einem Bogen, dessen kupferne oder eiserne Drahtsehne durch verticale eiserne Lineale geführt war. Während der Bogen mit der einen Hand hin- und hergeführt wird, trägt man mit der anderen Hand Smirgelbrei mit einem kleinen Löffel auf den Krystall. Diese zwar langsam aber sicher wirkende Methode habe ich auch angewendet, um an dem Abschnitt klare Brüche nach *P* oder *M* zu erhalten; der Krystall wurde mit einer dünnen Kupfersaite in der betreffenden Richtung angesägt und dann mit der Hand zerbrochen. Meifsel und Hammer sind zu rohe Werkzeuge, die man an einem schönen Krystall nie anwenden wird. — Die Schnittfläche wurde nun eben geschliffen und dafür gesorgt, dafs der Schliff ziemlich senkrecht zu *M* war. Die nicht polirte Schlifffläche wurde nun auf die Mitte einer quadratischen Spiegelplatte mit Canadabalsam gekittet; die letztere hatte 4 Centm. Seite und enthielt an den vier Ecken angekittete Glasplättchen, deren

Dicke der künftigen Dicke des Krystalls entsprach. Nun wurde der Krystall bis auf die Glasplättchen niedergeschliffen. Während des Schleifens wurde das Ganze mehrfach aufs Goniometer genommen, die noch matte Schlifffläche mit einem dünnen Glasplättchen bedeckt und so deren Neigungen gegen *M* und *P* gemessen; durch einseitigen Druck auf einer oder zwei der Glasplättchen war es dann möglich die Fehler mit ziemlicher Sicherheit zu verbessern und endlich den Krystall sammt den vier Glasplättchen auf Pech zu poliren.

An dem vom Glase abgenommenen Präparate zeigte sich bei schärferer Messung $\angle MS = 89^\circ\ 54'$, $\angle PS = 62^\circ\ 40$; am Goniometer in der oben angegebenen Stellung angebracht, diente es zunächst zur Bestimmung des Brechungscoëfficienten für das der Kante *P* | *S* parallel schwingende Licht. Die kleinste Ablenkung für mittleres Licht betrug $42^\circ\ 24'$, woraus, mit dem Prismenwinkel von $62^\circ\ 40'$, der mittlere Brechungscoëfficient $n = 1{,}526$ folgt. Dieser Werth mag in der dritten Decimale um eine Einheit fehlerhaft seyn; er genügt aber für unseren Zweck. Da er von den in Büchern angegebenen Brewster'schen Werthen ziemlich abweicht, so habe ich denselben an verschiedenen schillernden und nicht schillernden Adularen, allerdings mit sehr kleinen, nicht mit höchster Vollkommenheit geschliffenen Prismen, bestimmt, und immer nahe dem obigen Werth gefunden. Die Doppelbrechung in der Haupteinfallsebene (*M*) ist schwach; die zwei Spectra decken sich zum gröfseren Theil, und es versteht sich, dafs bei der Messung der kleinsten Ablenkung das extraordinäre Bild durch einen Turmalin vor dem Oculare des Fernrohrs ausgelöscht wurde.

Bei den Beobachtungen über den Schiller wurde vorerst dafür gesorgt, dafs der Nonius auf Null stand, wenn das Fernrohr auf die Spalte eingestellt war; hierauf wurde dem Fernrohr eine andere Stellung gegeben, diese am Horizontalkreise bestimmt und dann der Krystall allein so lange gedreht, bis das Spiegelbild der Spalte am Verticalfaden erschien; endlich durch weitere Drehung des Fernrohrs die

Richtung des Schillers bestimmt; man vergleiche in dieser Beziehung §. 6 S. 407.

Die nachfolgende Tabelle bezieht sich auf eine Beobachtungsreihe, die ich im August 1861 mit Sonnenlicht angestellt habe; sie enthält die beobachteten Werthe von ϱ und μ, ferner $\mu - \varrho$ und den hieraus berechneten Werth φ des Winkels, den die inneren Durchgänge mit S machen. Die ϱ sind, so weit es anging, von 10° zu 10° fortschreitend angenommen worden.

ϱ	μ	$\mu - \varrho$	φ^0
10°	67° 38′	57° 38′	11° 37′
20	73 54	53 54	38
30	80 38	50 38	47
40	87 48	47 48	50
50	45 6	45 6	46
60	43 3	43 3	47
70	111 28	41 28	49
80	119 56	39 56	46
90	128 44	38 44	45
100	137 48	37 48	44
110	147 11	37 11	45
120	156 34	36 34	43
180	217 16	37 16	41
210	251 23	41 23	39
220	264 18	44 18	37

Diese Tabelle zeigt, dafs der Winkel $\mu - \varrho$, d. h. der Winkel zwischen Spiegelbild und Nebelbild, veränderlich ist und dafs er in der Nähe von $\varrho = 120°$ ein Minimum hat; ferner dürfte sie zeigen, dafs es keine zu gewagte Hypothese ist, wenn man den Winkel φ als constant ansieht. Viele andere Beobachtungsreihen, bei denen zuerst auf das Nebelbild und dann auf das Spiegelbild eingestellt wurde, führten sehr nahe zu demselben Werthe von φ.

Eine andere Reihe von Messungen hat Studiosus Graz im Mai 1862 mit dem in §. 8 erwähnten Steinheil'schen Fernrohr, mit Collimator und Lampenlicht angestellt. Der Krystall, anfangs 1 Quadratcent. grofs, hatte nur noch die halbe Flächenausdehnung, weil ich die andere Hälfte etwas zu früh für College Quenstedt abgeschnitten hatte. Ich

setze die Messungen vollständig her, weil sie eine Vorstellung davon geben, mit welchem Grade von Sicherheit das Nebelbild auch von einem weniger geübten Beobachter erfafst werden kann.

ϱ	μ	φ	ϱ	μ	φ
20°	73° 25′	11° 37′	90°	128° 52′	11° 44′
	73 36			128 25	
	73 43			128 47	
30	80 20	11 46	100	137 53	11 41
	80 42			137 21	
	80 38			137 42	
40	87 28	11 46	110	147 1	11 41
	87 33			146 57	
	87 43			146 57	
50	95 2	11 45	120	156 37	11 39
	94 53			156 10	
	95 13			156 22	
60	102 43	11 44	210	251 30	11 44
	102 47			251 52	
	103 2			251 56	
70	111 23	11 45	220	264 30	11 40
	111 19			264 31	
	111 8			264 42	
80	119 48	11 41			
	119 45				
	119 32				

Der hieraus folgende Mittelwerth von φ ist 11° 42′ 39″, während meine obigen Beobachtungen 11° 44′ geben.

Bei aller Unvollkommenheit dürften diese Beobachtungen doch zeigen, dafs die Richtung des den verschiedensten Incidenzen zugehörigen Schillers immer sehr nahe auf dasselbe System innerer Durchgänge hinweist.

§. 13.

Welches auch die Orientirung der Schliffläche *S* seyn mag, wenn sie nur bekannt ist, so erhält man durch eine einzige Beobachtung in der Haupteinfallsebene eine Bestimmung der Lage der inneren Durchgänge, welche um so genauer seyn wird, je genauer man für eine passend gewählte Incidenz die Richtung des Schillers, oder für eine willkührlich angenommene Richtung des letzteren die zugehörige Incidenz bestimmt hat. Um diefs zu zeigen denken wir uns

um den Krystall eine Kugel beschrieben (Taf. IV Fig. 3) und bezeichnen auf derselben die Punkte *k*, *P*, *M*, *S*, *δ*, in welchen dieselbe von den Normalen der gleichnamigen Flächen getroffen wird; *δ* bezieht sich auf die inneren Durchgänge. Der Krystall ist der Einfachheit halber auf *k* horizontal liegend angenommen, der stumpfe Winkel zwischen den Flächen *P* und *k* ist dem Beobachter zugekehrt und die Fläche *δ* fällt nach vorn ab. Eine erste Messung giebt *MS* und *PS*, und das Dreieck *MPS*, in welchem $PM = 90°$ ist, giebt $\angle MPS$ und folglich $\angle SP\delta$. Durch eine Beobachtung des Schillers in der Haupteinfallsebene $S\delta$ bestimmt sich der Bogen $S\delta$. Im Dreieck $PS\delta$ kennt man daher die Seiten *PS*, $S\delta$ und den der letzteren gegenüberliegenden $\angle SP\delta$; folglich kann $P\delta$ berechnet und hiemit die Lage der inneren Durchgänge auf *P* bezogen werden.

Um alle hieher gehörigen Beobachtungen bequem anzustellen, habe ich in letzter Zeit die folgende Anordnung getroffen; am Rande der den Krystall tragenden Scheibe ist ein Kork befestigt, durch welchen ein kurzes Stück einer Thermometerröhre in horizontaler Richtung mit leichter Reibung hindurchgeht; der Krystall ist mit Wachs so an der Röhre befestigt, dafs die Fläche *S* senkrecht zu deren Axe steht. Durch Drehung um die Glasaxe kann man daher der Reihe nach *M* und *P* vertical stellen, die Winkel *MS*, *PS* messen, im Prisma *PS* die kleinste Ablenkung bestimmen, und nachher durch weitere Drehung auch die Haupteinfallsebene $S\delta$ horizontal bekommen für die Beobtung des Schillers.

Bei dem in §. 12 besprochenen Präparate ist der Winkel $MS = 89° 54'$ so wenig von 90° verschieden, der Punkt *S* Fig. 3 Taf. IV) so nahe bei $P\delta$, dafs man unbedenklich $P\delta = PS + S\delta$ setzen kann, und es würden daher schon die angeführten Beobachtungen, nach welchen $PS = 62° 40'$, $S\delta = 11° 44'$ wäre, $P\delta = 74° 24'$ ergeben. Zur genaueren Bestimmung von $S\delta$ habe ich nun seiner Zeit mit dem noch ganzen Präparat und mit Sonnenlicht einmal für normale Incidenz ($\varrho = 180°$) und dann für nahezu normalen Aus-

tritt des Schillers ($\varrho = 105^\circ$) je 20 Einstellungen auf das Nebelbild gemacht. Für $\varrho = 180^\circ$ ergab sich der mittlere Fehler der einzelnen Einstellung zu 14', der mittlere Fehler des Mittels zu 3'; für $\varrho = 105^\circ$ waren die entsprechenden Gröfsen nur 8' und 2'. Später habe ich mich überzeugt, dafs alle diese Einstellungen durch eine Splitterung am Rande des Präparats afficirt waren, und deswegen neue Messungen an den kleineren Stücken angestellt, bei welchen es mir aber nicht mehr gelingen wollte, denn mittleren Fehler der einzelnen Einstellung so weit herabzuziehen als früher; zu einem neuen Präparate fehlte es aber an passendem Material.

Eine Beobachtungsreihe aus neuster Zeit ist die nachfolgende, bei welcher das Fernrohr immer auf $\mu = 142^\circ$ gestellt, das Nebelbild durch Drehung des Krystalls ins Sehfeld gebracht, und zuletzt das zugehörige, von 105° wenig verschiedene ϱ abgelesen wurde. Das Nebelbild trat so fast normal aus und es scheint diefs die günstigste Anordnung zu seyn. Die Tabelle enthält die einzeln beobachteten ϱ.

$$\mu = 142^\circ.$$

	ϱ		ϱ
1	105° 2'	11	104° 34'
2	105 4	12	104 48
3	104 45	13	104 22
4	105 8	14	104 20
5	105 9	15	104 48
6	104 32	16	105 9
7	104 22	17	104 39
8	105 19	18	105 28
9	104 58	19	104 52
10	105 9	20	104 31

Das Mittel ist $\varrho = 104^\circ\, 51'$, und hiemit findet man mit den in §. 12 angegebenen Brechungscoëfficienten und den Formeln des §. 4

$$\varphi = 11^\circ\, 38' = P\delta.$$

Der mittlere Fehler der einzelnen Einstellung ergiebt sich zu 20', der des Mittels zu 4',5, so dafs also φ zwischen

11° 36′ 44″ und 11° 39′ 28″ als Gränzen enthalten wäre. Aus der obigen Beobachtungsreihe folgt daher

$$P\delta = 74^\circ\ 18' \pm 1',3.$$

§. 14.

Ueber die Beobachtungen mit Licht, welches aufserhalb der Haupteinfallsebene eintritt, habe ich schon in §. 8 ausführlich gesprochen. Um für Rechnung und Beobachtung einfache Verhältnisse zu erhalten, bin ich von der Stellung ausgegangen, wo der horizontal gestellte Krystall in verticaler Richtung schillert. Die Adularplatte war die bisher angewandte. Der constante Einfallswinkel a_1 ist dann bestimmt durch die Gleichung $\sin a_1 = n \sin 2\varphi$ (4, 3). Indem man nun in den Formeln §. 5, 5 ϑ von 15° zu 15° fortschreiten liefs, konnte man α_1 und $\vartheta + \vartheta_1$ berechnen. Der Brechungscoëfficient $n = 1{,}526$ wurde hiebei als constant angenommen. Wie man in Fig. 20[1]) an den durch n und k gehenden punktirten Curven sieht, ist $\vartheta + \vartheta_1$ für alle ϑ stumpf und nähert sich einem Rechten für verschwindendes ϑ; setzt man daher $\vartheta + \vartheta_1 - \frac{\pi}{2} = \Theta$, so ist diefs zugleich der am Horizontalkreis des Glaukoskops abgelesene Winkel, um welchen der Verticalkreis aus seiner Anfangsstellung gedreht werden mufs, um das Azimuth des Nebelbildes zu erreichen. Nachdem ich mich durch mehrere einzelne Beobachtungen von der Uebereinstimmung von Rechnung und Messung überzeugt hatte, machten Studiosus Graz und mein Sohn Paul eine vollständige Beobachtungsreihe, die unten mitgetheilt ist. Der bei der Berechnung seiner Zeit zu Grunde gelegte Werth von $\varphi = 11^\circ\ 41'$ hat sich zwar später als etwas zu grofs gezeigt; es schien mir aber bei der ohnehin mäfsigen Genauigkeit der Beobachtungen am Glaukoskop nicht der Mühe werth, die Zahlen aufs Neue zu berechnen. Die zwei Reihen beziehen sich auf Beobachtungen rechts und links von der Haupteinfallsebene oder auf gleiche aber entgegengesetzte ϑ.

1) Band 116 Taf. III.

	Berechnete Werthe		Beobachtete Werthe			
ϑ	θ	α_1	ϑ	α_1	θ	α_1
15°	8° 2′,7	9° 7′,7	8°	9°	8°	8° 45′
30	16 11,3	18 14,4	16	10	17	18 15
45	24 11,9	27 22,1	24	27 30′	25	26 45
60	32 5,5	36 33,5	32	37	32	36 30
75	39 51,4	45 52,7	40	46	39	45 45
90	47 27,9	55 34,2	47	56	47 30′	55
105	54 54,6	66 12,5	54	67	54 30	66
120	62 11,0	81 5,0	62	81	62	79 30

Nach einer in grofsem Maafsstab gemachten Zeichnung könnte das Azimuth ϑ bis zu 125° gehen, in welchem Falle dann das Nebelbild streifend austräte. Die Fig. 20 bezieht sich auf willkührlich angenommene Verhältnisse und es ist daher nur zufällig, dafs der Schnittpunkt des Kreises durch k mit dem Kreise durch b auf die Gerade nO fällt. Für unsere Adularplatte fällt jener Schnittpunkt bedeutend rechts von nO.

§. 15.

Zur weiteren Prüfung der Hypothese von den inneren Durchgängen stellte ich ein Präparat von demselben Krystall her, dessen Schliffläche so nahe als möglich die durch frühere Beobachtungen gefundene Lage der hypothetischen Durchgänge hatte. Die Procedur war dieselbe, wie für die bisher angewandte Platte (§. 12). Wenden wir Fig. 3 Taf. IV auf unser Präparat an, so fällt diesmal S sehr nahe an δ; MS zeigte sich sehr wenig verschieden von 90° und $PS = 73° 14'$, während nach §. 13 $P\delta = 74° 18'$ wäre. Hiernach fielen in der Fläche S die Durchgänge nach vorn um 1° 4′ ab. In der That zeigt sich auch die noch vorhandene kleine Abweichung des Nebelbildes vom Spiegelbild in dem Sinne, wie es die obigen Zahlen verlangen. Die kleine Abweichung $S\delta$ kann aber nicht mehr mit dem Goniometer gemessen werden, dagegen findet die in §. 7 angegebene Methode ihre Anwendung. Mit Rücksicht auf Fig. 21 [1]) habe ich für das fragliche Präparat gefunden: $Lr = 257{,}6^{\text{cent}}$, $Or = 212{,}5$, $LO = 54{,}5$, $rm = 12{,}5$, woraus $S\delta = 1° 4' 24''$

1) Band 116 Taf. III.

und $P\delta = 74^\circ\ 18'\ 24''$ folgt. Die Gröfse rm läfst sich aber wegen der Nähe des Spiegelbildes nicht mit grofser Sicherheit bestimmen, und ich glaube, dafs deswegen der angegebene Werth von $P\delta$ um 3 bis 4 Minuten unsicher seyn kann. Eine etwas gröfsere Abweichung des Nebelbildes vom Spiegelbild wäre wohl günstiger für eine derartige Bestimmung. Dagegen bietet ein Präparat, bei welchem S möglichst mit δ zusammenfällt, ein anderweitiges Interesse, sofern man in demselben das Nebelbild, unbehelligt durch Farbenzerstreuung, welche die Brechungen begleitet, beobachten kann. Im Zillerthaler Adular erscheint das Nebelbild als gelbliche Scheibe mit röthlicher Umgränzung, etwa wie der Mond durch einen Nebelschleier; im Adular von Ceylon sieht man aber unter günstigen Umständen zwei Ringe mit gut angedeuteten Farben, etwa wie bei den kleinen Mondhöfen, oder wie bei den Ringen, die das Spiegelbild einer Kerze umgeben, wenn das Glas hinten geschwärzt und vorn mit Bärlappmehl fein bestäubt ist. Das Nebelbild ist daher unter diesen Umständen wohl nichts als das durch Beugungen an den zerstreut liegenden, nahezu gleich grofsen inneren Absonderungen modificirte Spiegelbild der Flamme, gesehen in diesen Absonderungen oder Durchgängen selber. Bei Beobachtungen an Präparaten, für welche $S\delta$ einen erheblichen Werth hat, kommt hiezu noch die Farbenzerstreuung, wodurch das Nebelbild auf einer Seite sehr stark entwickeltes Roth erhält, und überdiefs die Doppelbrechung; man begreift daher, wie schwer es ist, unter diesen Umständen wirklich befriedigende Messungen anzustellen.

§. 16.

Die Mondsteine von Ceylon zeigen den Schiller in ausgezeichnetem Grade. Ich hatte Gelegenheit deren vier zu untersuchen, die ich mit *A*, *B*, *C*, *D* bezeichnen will. Die zwei ersten gehören der hiesigen Mineraliensammlung; die zwei andern erhielt ich diesen Herbst in freundlichster Weise von Hrn. Story-Maskelyne am brittischen Museum; *C* war ein ziemlich wohlgebildeter Krystall, *D* das

Segment einer kleinen hohlen aufserhalb polirten Säule, die wohl als Ornament gedient hatte und von einem grofsen und schönen Krystall herrühren mufste. An diesen vier Krystallen habe ich eine Beobachtung gemacht, die ich auffallender Weise in keiner mir bekannten Mineralogie erwähnt finde, und welche sich, wie ich nicht zweifle, an allen Mondsteinen bestätigen wird; sie zeigen nämlich auf dem natürlichen oder künstlich hervorgebrachten *M* eine Streifung, welche in Fig. 2 Taf. IV angedeutet ist und der Sectionslinie *ci* oder der Fläche *δ* parallel geht, welche wir vom Zillerthaler Adular nun genugsam kennen. In Folge der Tendenz zu dieser Streifung hält es bei den Mondsteinen schwer, rein spiegelnde Brüche nach *M* hervorzubringen. Je intensiver der Schiller ist, je mehr sich sein Glanz dem vollkommenen Silberglanz nähert, um so mehr schien mir diese Streifung auf *M* entwickelt. Die Krystalle *A* und *D* hatten in ihrem Schiller eine schwache Beimischung von Blau; die Brüche nach *M* waren oft fast spiegelnd und die Streifung oft nur mit Mühe zu erkennen; die silberglänzenden Krystalle *B* und *C* zeigten auf den kleinsten Splittern nach *M* die Streifung sehr gut. Die drei Krystalle *A*, *B*, *C* zeigen überdiefs eine Tendenz zu säulenförmigem Habitus nach *ci* (Fig. 2) als Axe, nicht nach *cO*, wie der gewöhnliche Feldspath. An dem Krystall *C* fand ich eine ziemlich gut spiegelnde Fläche parallel *ci*, welche etwa 22° mit *M* macht.

Anfangs hoffte ich den Winkel dieser Streifung mit *P* scharf bestimmen zu können; aber einmal war mein Mikroskopgoniometer nicht von grofser Vollendung, und dann fand ich eine eigenthümliche Schwierigkeit, den Ocularfaden parallel den äufserst feinen, aber oft nicht absolut regelmäfsigen Streifungen zu legen; dazu kommt noch, dafs man an nicht spiegelnden *M*-Flächen (und gerade diese zeigen die Streifen am bestimmtesten) kein Mittel hat, sich von der horizontalen Lage des zu messenden Winkels zu überzeugen.

Dafs aber dieser Winkel bei den Mondsteinen zwischen

73° und 74° liegt, davon überzeugt man sich leicht. An einem Splitter von Krystall *B* erhielt ich z. B. nach einander die Werthe 73° 36′ und 73° 48′.

Von dem Maskelyne'schen Krystall habe ich (für Hrn. Maskelyne und mich) einige Präparate hergestellt. Das erste war ohngefähr nach *K* geschliffen: ich fand für dasselbe (Taf. IV Fig. 3) $MS = 88^\circ\ 36'$, $PS = 62^\circ\ 52'$; die Flächen *P* und *S* als Prisma benutzt, gaben eine Minimumsablenkung des mittleren Lichts von 42° 58′ und einen Brechungscoëfficienten $n = 1{,}5297$. Die Schärfe des Nebelbildes war ausgezeichnet und aus zehn sehr gut stimmenden Beobachtungen des Nebelbildes bei fast normalem Austritt desselben, ergab sich der Winkel $S\delta = 11^\circ\ 4'\ 37''$ und hieraus, nach der im §. 13 angezeigten Reduction, $P\delta = 73^\circ\ 50'\ 38''$. Der Umstand, dafs der Brechungscoëfficient für die Einfallsebene *PS* bestimmt und nachher auf die davon etwas abweichende Ebene $S\delta$ angewendet worden ist, dürfte von wenig Belang seyn.

Das zweite Präparat ist nach δ geschliffen: der Krystall wurde parallel der Streifung auf *M* durchsägt und die Schnittflächen, mit Aufwand von ziemlicher Geduld, so lange corrigirt, bis die Abweichung des Nebelbildes vom Spiegelbilde nur noch sehr klein war. Der Winkel *MS* fand sich dann von 90° äufserst wenig verschieden, $PS = 73^\circ\ 54'$; das schwach excentrische Nebelbild deutet darauf hin, dafs das richtige $P\delta$ sehr wenig kleiner als 73° 54′ seyn werde.

§. 17.

Der Mangel an gut spiegelnden Krystallen (G. Rose in Gilb. Ann. Bd. 73 S. 185) hat bis jetzt nur erlaubt, die Axen des Feldspaths für eine bestimmte Varietät, nämlich den tyroler Adular, mit einiger Schärfe zu bestimmen. Gewöhnlich sind es die Messungen von Kupffer (diese Ann. Bd. 13 S. 209), welche hiezu verwendet werden. Es ist aber einmal zu bemerken, dafs schon die sicher nicht schlechten Messungen von G. Rose (l. c. S. 185) am glasigen Feldspath vom Vesuv zu einem anderen Werthe des charakteristischen Winkels *cOa* (Fig. 2), nämlich zu 63° 59′,3 statt

des gewöhnlich angenommenen 63° 53′ führen, und dann wird man es, im Hinblick auf die wechselnde chemische Zusammensetzung der Feldspathvarietäten und auf deren mannigfaltiges Verhalten gegen Licht und Wärme (siehe *Des Cloizeaux*, *Manuel de minéralogie*, *pag.* 331—344), kaum denkbar finden, dafs alle Orthoklase in dasselbe Axensystem gebannt seyen. Während man nun bisher aus Mangel an gut mefsbaren Krystallen keinen Grund hatte von den einmal angenommenen Axen abzuweichen, so glaube ich, dafs die Beobachtungen über den Schiller Veranlassung geben können anzunehmen, dafs die Axensysteme der verschiedenen Feldspathvarietäten nicht absolut identisch sind. Versucht man nämlich die Lage der inneren Durchgänge krystallographisch zu orientiren, indem man einen aliquoten Theil Oi der Axe Oa (Fig. 2) so bestimmt, dafs der Winkel cia dem durch Beobachtungen des Nebelbildes gefundenen Werthe von $P\delta$ möglichst nahe kommt, so erhält man mit den in §. 11 angenommenen Axen die nachfolgenden Werthe:

Oi	$\angle cia$	$\angle icO$
$\frac{1}{7}a$	73° 12′,7	9° 19′,7
$\frac{2}{13}a$	73 58,5	10 5,5
$\frac{1}{6}a$	74 52,5	10 59,5

Für den Adular vom Zillerthal wurde gefunden $P\delta = 74°\ 18'$ (§. 13), für den von Ceylon $P\delta = 73°\ 54'$ (§. 16), wobei in beiden Fällen, soviel ich glaube, die Unsicherheit der Bestimmung nur eine ganz kleine Anzahl von Minuten betragen kann. Diese Zahlen weisen auf eine Fläche vom Symbol (13, 0, 2), und es findet für den Adular von Ceylon eine gröfsere Uebereinstimmung mit dem angenommenen Axensystem statt, als für den Zillerthaler. Da es nun aber höchst wahrscheinlich in krystallographischem Sinne dieselbe Fläche ist, welche in der einen und anderen Varietät den Schiller bewirkt, so würde aus der Nichtübereinstimmung der Werthe von $P\delta$ folgen, dafs auch die Axen dieser Varietäten nicht vollkommen identisch sind.

Am Murchisonit kommt eine Fläche vor, welche im fraglichen Reviere mit P den Winkel 73° 10′ macht (Quen-

stedt, Miner., 2. Aufl S. 218 und *Des Cloizeaux Manuel, pag.* 342); sie hätte somit das Symbol (7,0,1) und wäre von unserem δ nicht gar zu sehr verschieden. Von der Existenz jener Fläche habe ich durch Quenstedt erst Kenntnifs erhalten, nachdem ich durch optische Beobachtungen am Zillerthaler Adular schon auf eine ohngefähr gleich liegende geführt worden war. Jene Flächenrichtung am Murchisonit erweist sich sogar nach Des Cloizeaux als ein dritter, zwar schwieriger, aber doch gut erkennbarer Blätterbruch, auf welchem sich silber- oder goldfarbige Schillerreflexe zeigen, die eine Analogie mit denen des Sonnensteins haben. Man begreift, wie gern ich die auf optischem Wege erschlossenen Durchgänge mit diesem dritten Blätterbruche identificiren möchte; die Entscheidung dieser Frage setzt aber die genaue Kenntnifs der Axensysteme etlicher Feldspathvarietäten voraus, und diese zu erlangen, dürfte schwer halten.

§. 18.

Die inneren Durchgänge des Adulars geben, wie sich erwarten läfst, noch zu anderweitigen Lichtscheinen und Nebelbildern Veranlassung, die ich im Folgenden kurz besprechen werde. Ich beginne mit dem schon in den §§. 1 und 11 erwähnten Lichtschein auf einer Schliffläche ss' (Fig. 2) senkrecht zu P und M. Da diese Fläche ungefähr senkrecht zur optischen Mittellinie steht, so dürften hierhergehörige Präparate in den Händen der meisten Mineralogen und Physiker seyn. Für den Zillerthaler Adular ist $P\delta = 74^\circ\ 18'$; daher machen die Durchgänge mit ss' (Fig. 4 a) einen Winkel $15^\circ\ 42'$; dem zu ss' senkrechten Austritt des Lichtscheins nach δO entspricht daher (§. 4, 3) eine Incidenz αa, welche $52^\circ\ 40',6$ mit $O\delta$ macht. Umgekehrt bewirkt Licht, das nach $O\delta$ einfällt, einen Lichtschein nach $a\alpha$. Schiller und Nebelbild sind aber weniger gut entwickelt als auf der Fläche K, wie überhaupt deren Intensität mit wachsender Neigung zwischen den inneren Durchgängen und der Eintrittsfläche rasch abzunehmen scheint.

Dreht man den Krystall um eine verticale Axe um 180°,

so verschwindet der Schiller, und nur, wenn in dieser Stellung (Fig. 4*b*) das dem Beobachter zugewendete *P* spiegelt, oder, wenn der Krystall wie bei *p* eine mit *P* parallele Klüftung hat; erscheint in der Nähe von *P* und *p* ein Lichtschein, herrührend von Licht, welches, unter gleichem Winkel wie im ersten Fall einfallend, die inneren Durchgänge erst nach einer totalen Reflexion an *P* und *p* erreicht und dann normal austritt.

§. 19.

Adularstücke, die nach *P* tafelförmig sind, geben bemerkenswerthe dioptrische Lichtscheine, die ich für einen einfachen Fall an Fig. 5 erläutern will. Die Buchstaben *PMKi* haben die frühere aus Fig. 2 ersichtliche Bedeutung; $\delta\delta_1$ sey die Richtung der innern Durchgänge; die Einfallsebene des Lichts sey allezeit parallel *M*. Offenbar giebt es nun eine Incidenz *La*, für welche nach der Brechung bei *a* und Reflexion an $\delta\delta'$ in *b* das Licht senkrecht zu P_1 austritt, und man sieht leicht, dafs der Einfallswinkel des Strahls *La* der in §. 18 bestimmte Winkel von 52° 40',6 ist. In der Richtung *Oc* erscheint dann der in der Sehweite befindliche Krystall von innerem Lichte durchgossen; das in nächster Nähe des Krystalls befindliche Auge erkennt das Nebelbild des verticalen Mittelstabs des Fensters, sowie der breiteren Horizontalstäbe; die schmäleren Sprossen werden wegen der hier sehr stark mitwirkenden Beugungen an den zerstreut liegenden Absonderungen nicht erkannt. Am Besten neigt man den Krystall so, dafs *La* horizontal wird und die verlängerte *Ob* gegen eine dunklere Partie hinzielt. Dreht man den Krystall um eine zu *M* senkrechte Axe um 180°, so hat man in *P* dieselbe Erscheinung wie vorher in P_1. Man bemerke, dafs hierbei die obere spitzige Kante *i* nach vorn gegen die Lichtquelle gewendet ist.

Denkt man sich jetzt, das Licht falle nach *Oc* horizontal durch P_1 ein, so hat man den Lichtschein nach *aL*; die *P* stehen vertical, *K* fällt nach vorn ab und das spizzige *i* ist dem Beobachter zugewendet. Der Lichtschein kommt in gleicher Weise zum Vorschein nachdem man den Krystall um eine zu *M* senkrechte Axe um 180° gedreht hat.

Tafeln nach *M* geben ebenso charakteristische Lichtscheine, die man sofort versteht, wenn man sich in Fig. 5 die Gerade $\delta\delta_1$ senkrecht zu den Seitenflächen denkt. Hierüber habe ich schon am Ende des §. 11 das Wichtigste beigebracht und möchte jetzt nur noch darauf aufmerksam machen, wie specifisch verschieden die Lichtscheine durch *P* und *M* sind. Hat man nämlich den Lichtschein durch *P* und dreht man den Krystall um 180° um eine Axe, welche in der Einfallsebene liegt und parallel *P* ist, so verschwindet der Lichtschein; hat man ihn aber durch *M*, so bleibt er unverändert, wenn man den Krystall um 180° um eine Axe dreht, welche in *M* liegt und zur Einfallsebene entweder senkrecht, oder ihr parallel ist. — Diese Lichtscheine geben daher ein einfaches Mittel ab, an einer irgendwie begränzten Tafel nach *P* die Lage von *M* und *K* zu bestimmen, sowie die kleinsten Splitter nach *P* oder *M* von einander zu unterscheiden.

Von minderem Glanze sind noch zwei katoptrische Lichtscheine, die man beobachtet, wenn der Krystall mit einer *P*-Fläche auf einer schwarzen Unterlage liegt; sowohl wenn die obere Kante *i* dem Beobachter zugewendet ist, als wenn sie der Lichtquelle zugekehrt ist, hat man Lichtscheine, und zwar im ersten Falle einen etwas intensiveren. Nehmen wir in Fig. 5 an, der Krystall liege auf *P*, so rührt der erste Lichtschein her von Licht, welches nach $\lambda\alpha$ einfällt, nach αa gebrochen, in a reflectirt und nun erst durch die inneren Durchgänge zum normalen Austritt nach bO veranlafst wird. Der zweite schwächere Lichtschein entspricht der Incidenz $\lambda_1\alpha_1$, zu welcher der weitere Weg $\alpha_1 b\beta cO$ des Lichts gehört. Dafs Tafeln nach *M* nichts derartiges bewirken können, ist einleuchtend.

§. 20.

Die Beugungsbilder, die man durch Tafeln nach *M* beobachtet, habe ich schon in §. 11 der Hauptsache nach beschrieben. Zu besserer Beobachtung derselben kann man Kerzenlicht durch eine 3 Mllm. breite verticale Spalte in einer schwarzen Tafel senkrecht auf die *M*-Flächen leiten

und den Krystall in einem Abstand von 3 bis 4 Decimet. von der Spalte mit verticalen δ aufstellen. Die zwei Beugungsbilder erscheinen bei gehöriger Annäherung des Auges an den Krystall als kometenartige Büschel, deren Breite mit der Entfernung von der Spalte rasch zunimmt. Das schöne Blau in der Nähe der Spalte geht durch verwaschene Zwischenfarben über in einen rothbraunen, einen ziemlichen Theil des Bildes umfassenden Saum. Bei einem Abstand des Krystalls von der Spalte gleich 34,5 Centm. habe ich, so gut es ging, die Ausdehnung der Beugungsbilder gemessen; bedeuten *a* und *e* die Abstände ihres Anfangs und Endes von der Spalte, so wurde gefunden:

		a	*e*
für ein rothes Glas	hinter der Spalte	6 Centm.	17 Centm.
für ein blaues Glas		4	15
für volles Licht		4	25

Diese Messungen sind natürlich sehr wenig scharf; besonders gilt diefs von den auf die lichtschwachen Enden der Büschel bezüglichen *e*. Die Platte (von Zillerthaler Adular) hatte 2 Mllm. Dicke; sie zeigte die Erscheinung schärfer, wenn auch lichtschwächer, als eine Platte von 7 Mllm. Dicke von demselben Krystall. Eine dritte Platte von nur 0,4 Mllm. Dicke liefs die Büschel immer noch erkennen. So weit ich beurtheilen konnte, hatten die *a* und *e* für diese drei Platten so ziemlich dieselben Werthe, und es wäre daher die Winkelbreite der Bilder unabhängig von der Dicke der Platten. Wenn man sich erlaubt, die Fraunhofer'schen Gesetze über Gitterspectra wenigstens auf die schmälsten und hellsten Partien der Beugungsbilder anzuwenden, so findet man z. B. für das blaue Licht nach den obigen Zahlen eine Ablenkung von 6° 36',8 und hieraus, unter Voraussetzung, dafs dieses Licht der Spectrallinie *G* entspreche, als Gitterintervall $\gamma + \delta = 0{,}0037$ Mllm., wovon wohl der gröfsere Theil auf die Masse des Krystalls, der Rest auf die Absonderungen kommen dürfte. Die Wellenlänge dieses Lichts ist 0,00043 Mllm.; ungefähr von dieser Ord-

nung bis zu verschwindender Kleinheit herab dürfte auch die Dicke der Durchgänge seyn.

Die Beugung des Lichts an diesen inneren Durchgängen ist aber eine zu complexe Erscheinung, als dafs man jene einfachen Gesetze mit Sicherheit darauf anwenden könnte. Ohne Zweifel eignet sich zu diesen Beobachtungen der ceyloner Mondstein besser als der gewöhnliche Adular; ich habe aber aus Mangel an passendem Material keine Präparate zu diesem Zwecke herstellen können.

Durch Tafeln nach *P* sieht man genau dieselben Beugungsbilder wie durch *M*, nur mufs man die *P*-Flächen gegen den normal durch die Spalte gehenden Strahl *ld* (Fig. 5) neigen, damit dieselbe nach seiner Brechung in *P* eine Richtung *dd*, parallel den inneren Durchgängen einschlage. Der Winkel *ldn*, den die Normale von *P* mit *dl* macht, findet sich nach den früheren Angaben $= 24^{0}\ 24'$; die *M*-Flächen sind natürlich bei diesen Versuchen horizontal.

Der Umstand, dafs man durch *P* und *M* die Beugungsbilder in gleicher Weise sieht, scheint anzudeuten, dafs die Absonderungen in δ sowohl parallel *M*, als parallel *P* Dimensionen haben, welche sehr grofs sind im Vergleich mit ihrer Dicke. Ich halte es nicht für unmöglich, diese Absonderungen im Mikroskope zu sehen und würde dazu sehr dünne Schliffe von Mondstein nach *M* und δ vorschlagen; im Adular vom Zillerthal haben, weder ich, noch mein College Hr. v. Mohl, die Absonderungen gesehen.

Die Beugungsbilder erweisen sich bei der Prüfung durch einen Nicol oder die dichroskopische Lupe als zwei übereinanderliegende, rechtwinklig polarisirte Farbenbüschel, wovon aber dasjenige, dessen Polarisationsebene horizontal ist, das durchaus hellere und weiter hinaus sich erstreckende ist. Nun scheint es natürlich anzunehmen, dafs diejenigen Vibrationen des Aethers, welche parallel den Absonderungen, also hier vertical, vor sich gehen, mit geringerer Störung den Krystall durchlaufen, als die darauf senkrechten, und dafs sie daher dem helleren Bilde entsprechen. Hiernach werden (wenn dieses Raisonnement stichhaltig ist) bei

polarisirtem Lichte die Vibrationen des Aethers senkrecht zur Polarisationsebene vor sich gehen.

§. 21.

Die Farbe des Adularschillers ist im Allgemeinen ein Bläulichweifs bis Weifs und gehört wahrscheinlich der ersten Ordnung der Newton'schen Scale an. Dieser Farbe entspricht als Complementärfarbe ein nach Umständen mehr ins Gelbliche oder Röthliche spielender Purpur. In der That zeigen alle Mondsteine durch δ oder eine benachbarte Fläche im Tageslicht diesen Farbenton. Im Zillerthaler Adular habe ich denselben in den nur millimeterdicken, nach δ und k geschliffenen Präparaten nicht mit derselben Sicherheit erkannt, wogegen der nach δ geschliffene Maskelyne'sche Krystall c (§. 16, Ende) bei einer Dicke von nur 0,8 Millim. den Purpurton deutlich zeigte.

Ein Stück Zillerthaler Adular habe ich zu einer quadratischen Säule nach P und M geschliffen, deren Dicke 6 Mill. beträgt. Hält man das Präparat in die Sehweite gegen das Tageslicht und sieht zunächst senkrecht auf M, so glaubt man schon einen schwachen gelblichen Ton zu erkennen; dreht man es aber um eine Axe $M \mid \delta$ nach rechts oder links um wenige Grade, so kommt ein dunkler Purpurton, der sich bei weiterer Drehung mehr aufhellt. Diesem Minimum des durchgelassenen Lichts entspricht nothwendig ein Maximum des an den Durchgängen reflectirten Lichts.

Geht das Licht normal durch P z. B. nach βO (Fig. 5), so ist für diese Richtung die Intensität des durchgelassenen Lichts ziemlich in der Nähe eines Minimums, und folglich das reflectirte, nach $\beta b \alpha_1 \lambda_1$ laufende Licht in der Nähe des Maximums. Ein zweites Minimum entspricht ungefähr dem nach $L a \alpha_1 \lambda_1$ durchgehenden Lichte, während das nach $b O$ reflectirte Licht in der Nähe des Maximums ist. (Vergl. §. 19.)

Ueber den Polarisationszustand des Schillerlichts bemerke ich noch kurz Folgendes: Die Prüfung des katoptrischen Schillers auf k mit der Dichrolupe zeigt, dafs das

hellere Bild nach der Einfallsebene *M* polarisirt ist; seine Farbe ist beim gewöhnlichen Adular bläulichweifs, beim Mondstein fast reinweifs; das schwächere senkrecht zu *M* polarisirte Bild hat in beiden einen bläulichen Ton.

Die in §. 19 beschriebenen Lichtscheine durch *P* und *M* geben in der Dichrolupe ein nach *M* polarisirtes helleres Bild und ein schön blaues senkrecht zu *M* polarisirtes; das hellere scheint durch *P* einen gelblichen Ton anzunehmen, der durch *M* fehlt.

Dem Minimum des durch *P* in der Richtung βO (Fig. 5) durchgelassenen Lichts scheint ein Maximum des senkrecht zu *M* polarisirten Antheils zu entsprechen, und so kann eine Tafel nach *P*, welche für gewöhnlichen Adular 6 bis 10 Millim., für Mondstein nur 2 bis 3 Millim. dick ist, nahezu horizontal über dem Polarisationsinstrument aufgestellt, schon recht gut als Zerleger dienen, und nur das Hereinragen eines Beugungsbildes beeinträchtigt die Wirkung einigermafsen.

Die Doppelbrechung spielt bei all diesen Erscheinungen die Rolle, dafs durch sie das einfallende Licht in zwei rechtwinklich polarisirte Büschel zerfällt. Durch die inneren Durchgänge werden aber jene zwei Büschel in sehr ungleicher Weise modificirt; die zu *M* senkrechten, d. h. die den Absonderungen parallelen Schwingungen erleiden wohl bei Durchsetzung des Krystalls geringere, alle Farben mehr in gleicher Weise afficirende Störungen, als die zu den Absonderungen senkrechten oder gegen diese geneigten Schwingungen.

Namentlich scheinen in den letzteren das Licht mit den gröfseren Wellenlängen in erster Linie geschwächt zu werden; daher wohl der allezeit bläuliche Begleiter des helleren Dichrobildes.

Der Adular würde übrigens, selbst wenn die Doppelbrechung nicht mitwirkte, ohne Zweifel einen guten Theil der bisher besprochenen Eigenschaften bewahren, sofern die inneren Absonderungen in der Weise eines Glassatzes durch Reflexion und Brechung polarisirend wirken würden

und ich glaube, dafs wir einen solchen Körper im *Agat* wirklich haben: derselbe hat, wie ich in einem besonderen Aufsatz zu zeigen gedenke, sogar nach zwei rechtwinklichen Richtungen innere Absonderungen von allerdings ungleichem Feinheitsgrade und bewirkt dadurch jene scheinbare Doppelbrechung, welche Sir D. Brewster (*Phil. Transact.* 1813. 1814) so sehr in Erstaunen gesetzt hat.

Tübingen 24. Dec. 1862.

(Wird fortgesetzt.)

IV. *Beitrag zur Kenntnifs der salpetrigsauren Salze: von J. Lang.*

Aus den *K. Vet. Akad. Handlingar f.* 1860 ausgezogen und mit Bemerkungen versehen von C. Rammelsberg.[1])

Nach einem historischen Rückblick auf die salpetrige Säure und ihre Salze theilt der Verfasser seine eigenen Versuche über die letzteren mit.

Salpetrigsaures Kali.

Der Umstand, dafs der Glührückstand von Salpeter neben salpetrigsaurem Kali stets salpetersaures enthält, selbst wenn man das Glühen weit über den Punkt fortgesetzt hat, wobei die Entwicklung rother Dämpfe beginnt, rührt vielleicht von der Entstehung eines Doppelsalzes her, welches aber durch Wasser jedenfalls zersetzt wird. Sobald die Bildung von freiem Kali (bei heller Rothglühhitze) eintritt, mufs man bei Anwendung eiserner Tiegel vorsichtig seyn, weil dieselben dann leicht durchbohrt werden. In solchen Fällen findet man auf dem Boden eine schwarze voluminöse

1) Einige von mir schon vor längerer Zeit gemachte Beobachtungen an salpetrigsauren Salzen sind hier beigefügt und durch Parenthese [ ] vom Text der Abhandlung unterschieden. Rg.

Masse, welche sich in Wasser theilweise mit tiefrother Farbe (eisensaures Kali) auflöst.

Zur Reindarstellung des Salzes aus dem Gemenge erweist sich Fischer's Methode wenig geeignet. Der Verfasser benutzte das Silber- und Barytsalz, so wie das salpetrigsaure Bleioxyd-Kali, welches er durch kohlensaures Kali zersetzte. Durch Verdunsten unter der Glocke der Luftpumpe, nachheriges Trocknen in Wasserstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur und später bei 100° wurde das reine Salz erhalten.

1) 0,986 Grm. aus salpetrigsaurem Silberoxyd und Chlorkalium dargestellt, und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, verloren bei 100° 0,0946; sie gaben ferner 0,911 schwefelsaures Kali = 0,4926 Kali.

2) 1,149 Grm., aus dem Bleisalze bereitet, verloren bei 100° 0,109 und gaben 1,074 schwefelsaures Kali = 0,5808 Kali.

3) 0,733 Grm., auf die weiterhin beschriebene Art mit braunem Bleisuperoxyd und verdünnter Essigsäure behandelt, nahmen 1,746 Bleisuperoxyd auf, entsprechend 0,294 salpetriger Säure.

Hiernach enthalten 100 Th.

	1.	2.	3.
Salpetrige Säure			40,10
Kali	49,96	50,51	
Wasser	9,59	9,48	

Die Formel $\dot{K}\dddot{N} + aq$ verlangt:

1	At. salpetrige Säure	=	38	=	40,43
1	» Kali	=	47	=	50,00
1	» Wasser	=	9	=	9,57
			94		100.

Die Form der Krystalle liefs sich nicht bestimmen. Sie zerfliefsen an der Luft, lösen sich in Wasser unter starker Abkühlung, nicht aber in kaltem 94procentigem Alkohol auf. Behandelt man das Salz mit Alkohol, welcher Schwefelsäure enthält, so findet keine Gasentwicklung statt, aber

die Flüssigkeit enthält Salpeteräther. Es reagirt alkalisch, doch weniger als kohlensaures Kali. Seine Auflösung absorbirt langsam Sauerstoff. Um die Gröſse der Absorption zu bestimmen, wurde eine bestimmte Menge in aufgelöster Form in reines Sauerstoffgas gebracht, und das Volum des absorbirten Gases bestimmt. Die Temperatur war 15 bis 20°. Aus mehren derartigen Versuchen ergab sich, daſs sich in einem Monat 0,39 bis 1,68 Proc. des Salzes an salpetersaurem Kali gebildet hatten.

Salpetrigsaures Natron.

Die Zersetzung von salpetersaurem Natron erfolgt leichter; der Vorgang ist im Ganzen derselbe, nur bildet sich kein eisensaures Natron. Das reine Salz wurde ausschlieſslich durch Doppelzersetzung erhalten.

1) 1,235 Grm., bei gewöhnlicher Temperatur (in Wasserstoffgas, wie immer) getrocknet, verloren bei 100° nur 0,0005; durch Behandlung mit Schwefelsäure erhielt man 1,273 schwefelsaures Natron = 0,555 Natron.

2) 1,074 Grm. verloren nichts, und gaben 1,044 schwefelsaures Natron = 0,4558 Natron.

3) 1,133 Grm. nahmen 3,91 Bleisuperoxyd auf, entsprechend 0,6213 salpetriger Säure.

4) 1,127 Grm. oxydirten (in weiterhin angeführter Art) 1,178 Eisenoxydul, entsprechend 0,6214 salpetriger Säure.

	1.	2.	3.	4.
Salpetrige Säure			54,74	55,13
Natron	44,95	44,96		

Die Formel $\dot{Na}\,\dddot{N}$ erfordert

1 At.	salpetrige Säure	= 38	= 55,07
1 »	Natron	= 31	= 44,93 [1])
		69	100.

Das Natronsalz ist also wasserfrei; seine prismatischen Krystalle lieſsen sich nicht genauer untersuchen. Es ist

1) [Heſs erhielt aus seinem vermeintlichen Stickstoffoxyd-Natron 44,32 und 44,47 Proc. Natron. Siehe diese Ann. Bd. 12, S. 259.]

vollkommen luftbeständig, leichtlöslich, wiewohl weniger als das Kalisalz; die Auflösung reagirt alkalisch, und zieht langsam Sauerstoff an. In kaltem Alkohol ist es fast unlöslich.

Salpetrigsaures Lithion.

Wurde aus dem Silbersalz und Chlorlithium dargestellt.

1) 0,742 Grm., bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, verloren bei 100° 0,108 und gaben 0,655 schwefelsaures Lithion = 0,1742 Lithion.

2) 0,691 Grm. lieferten 0,102 Wasser und 0,611 schwefelsaures Lithion = 0,1626 Lithion.

	1.	2.
Lithion	23,47	23,53
Wasser	14,55	14,76

Die Formel $Li\dddot{N} + aq$ erfordert:

1 At. salpetrige Säure	= 38	= 61,79
1 » Lithion	= 14,5	= 23,58
1 » Wasser	= 9	= 13,63
	61,5	100.

[Wenn das Atomgewicht des Lithiums = 7 ist, so giebt die Rechnung:

			Gefunden 1.	2.
1 At. salpetrige Säure	= 38	= 61,30		
1 » Lithion	= 15	= 24,20	24,08	24,12
1 » Wasser	= 9	= 14,50		
	62	100.		

Bekanntlich haben die neueren Versuche auf die Zahl 7 geführt.]

Das Salz erscheint als eine krystallinische Masse, die sich gleich leicht in Wasser und Alkohol auflöst, an der Luft zerfliefst und schwach alkalisch reagirt.

Salpetrigsaurer Baryt.

Durch Glühen von salpetersaurem Baryt erhält man eine geringe Ausbeute (10—15 Proc.), weil, wie es scheint, die

Zersetzungstemperatur beider Salze sehr nahe liegt. Der Nachtheil zu starker Erhitzung ist deswegen bei gröfseren Quantitäten geringer. Scheidet man das unzersetzte Nitrat zuerst durch Krystallisiren aus und fällt den freien Baryt vorsichtig durch Kohlensäure, so liefert das freiwillige Verdunsten ein reines Salz. Oder man vermischt die concentrirte Auflösung (nach der Behandlung mit Kohlensäure) allmählig mit kleinen Portionen Alkohol, wodurch im Anfang noch etwas Nitrat krystallinisch gefällt wird, bis eine flockige Fällung des Nitrits anfängt. Läfst man das Ganze dann stehen, so krystallisirt das Salz theilweise heraus, während der Rest durch Alkohol vollständig gefällt werden kann. Kocht man ein Gemenge beider Salze mit Alkohol, so setzt die kochend heifs filtrirte Flüssigkeit das Salz beim Erkalten ab.

Wenn man, wie A. Stromeyer für das Kalisalz passend vorgeschlagen hat, den salpetersauren Baryt mit Blei erhitzt, so erfolgt eine heftige Reaction und man erhält nur Spuren von salpetrigsaurem Salz.

1) 1,3095 Grm. wogen nach dem Trocknen bei 100° 1,2135; sie gaben 1,235 schwefelsauren Baryt = 0,81127 Baryt.

2) Aus 0,911 Grm. wurden 0,0665 Wasser und 0,861 schwefelsaurer Baryt = 0,562 Baryt erhalten.

3) 1,125 Grm. oxydirten 0,66 Eisenoxydul, entsprechend 0,3483 salpetriger Säure.

4) 1,267 Grm. = 0,7425 Eisenoxydul = 0,3918 salpetriger Säure.

	1.	2.	3.	4.
Salpetrige Säure			30,96	30,92
Baryt	261,95	62,0		
Wasser	7,33	7,29		

Die Formal $\dot{Ba}\dddot{N} + aq$ verlangt:

1 At. salpetrige Säure	= 39	= 30,77
1 » Baryt	= 76,5	= 61,94
1 » Wasser	= 9	= 7,29
	123,5	100

Die Krystalle sind regelmäfsig sechsseitige Prismen, die meist concentrisch strahlig gruppirt sind. Wie schon erwähnt, lösen sie sich in kochendem, 94 procentigem Alkohol in beträchtlicher Menge, während 1 Theil bei gewöhnlicher Temperatur 64 Theile Alkohol zur Lösung bedarf. Sie sind durchaus luftbeständig, leicht löslich und schwach alkalisch. Die Auflösung hat keine Neigung, sich an der Luft zu oxydiren.

[Hefs erhielt aus seinem Stickstoffoxydbaryt 61,46 Proc. Baryt, hatte also offenbar dasselbe Salz unter den Händen.

Ich habe das Salz durch Zersetzung des Silbersalzes mittelst Chlorbaryum erhalten und seine Krystallform näher bestimmt. Das System ist das sechsgliedrige. Die Krystalle sind Combinationen eines sechsseitigen Prismas *p* mit einem Dihexaëder *d* gleicher Ordnung; seltener tritt die Endfläche *c* hinzu. Ist

$$d = a : a : \infty a : c$$
$$p = a : a : \infty a : \infty c$$
$$c = c : \infty a : \infty a : \infty a,$$

und bezeichnet am Dihexaëder $2A$ den Endkantenwinkel, $2C$ den Seitenkantenwinkel, α die Neigung der Endkanten zur Axe, so ist:

		Berechnet	Beobachtet
d	$2A =$	123° 26′	122° 42′
	$2C =$	142 42	143 8
	$\alpha =$	21 16	
$d:d$ über c	$=$	37 12	37 8
$d:c$	$=$		*108 36
$d:p$	$=$	161 24	161 0

und das Axenverhältnifs

$$a : c = 0{,}3892 : 1 = 1 : 2{,}569.$$

Die Dihexaëderflächen fand ich in der Regel glänzend, die Prismenflächen oft matt, selbst bauchig gekrümmt.]

Salpetrigsaurer Strontian.

Salpetersaurer Strontian verhält sich in der Hitze wie das Barytsalz; das Nitrit läfst sich vom unzersetzten Nitrat

nicht durch Alkohol, in welchem beide unlöslich sind, sondern nur durch Krystallisiren trennen, und auch hierdurch nur sehr unvollkommen.

1) 0,772 verloren bei 100° 0,001 und gaben 0,7865 schwefelsauren Strontian = 0,44437 Strontian.

2) 0,946 verloren nichts und gaben 0,9655 schwefelsauren Strontian = 0,5455 Strontian. Das Salz ist also wasserfreier $\dot{Sr}\dddot{N}$.

		Berechnet [1])	Gefunden 1.	Gefunden 2.
1 At. salpetrige Säure	= 38 =	42,22		
1 » Strontian	= 52 =	57,78	57,56	57,66
	90	100		

Es sind feine seidenglänzende Nadeln, die sich an der Luft nicht verändern, in kochendem Alkohol höchst wenig, in Wasser sehr leicht löslich sind und kaum alkalisch reagiren.

Salpetrigsaurer Kalk.

Salpetersaurer Kalk entwickelt Sauerstoff und Stickstoffoxyd schon bevor die ganze Masse geschmolzen ist, und liefert höchst wenig salpetrigsaures Salz. Das durch Doppelzersetzung aus dem Silbersalz erhaltene wurde analysirt.

1) 0,679 verloren bei 100° 0,0825 [2]) und gaben 0,613 schwefelsauren Kalk = 0,252 Kalk.

2) 0,793 lieferten 0,0965 Wasser und 0,7165 schwefelsauren Kalk = 0,295 Kalk.

Hiernach enthält das Salz 1 At. Wasser und ist $\dot{Ca}\dddot{N} + aq$.

		Berechnet	Gefunden 1.	Gefunden 2.
1 At. salpetrige Säure	= 38 =	50,67		
1 » Kalk	= 28 =	37,33	37,11	37,20
1 » Wasser	= 9 =	12,00	12,15	12,16
	75	100.		

Undeutlich krystallinisch, leicht zerfliefsend und wenig löslich in Alkohol.

1) Hr. Lang hat Sr = 43,6744 angenommen.

2) Im Original fälschlich 0,9825.

Salpetrigsaure Magnesia

wurde aus dem Barytsalz dargestellt. Der Wassergehalt läfst sich durch Erhitzen auf 100° nicht bestimmen, weil hierbei schon eine Zersetzung eintritt.

1) 0,776 hinterliefsen beim Glühen 0,179 Magnesia.

2) 0,593 = 0,137 Magnesia.

3) 0,549 oxydirten 0,472 Eisenoxydul, entsprechend 0,249 salpetrige Säure.

Demnach enthält das Salz 3 At. Wasser, $\dot{Mg}\dddot{N} + 3aq$.

		Berechnet	Gefunden 1.	2.	3.
1 At. salpetrige S.	= 38 =	44,70			45,35
1 » Magnesia	= 20 =	23,53	23,19	23,1	
3 » Wasser	= 27 =	31,77			
	85	100			

Blätterig-krystallinische Masse, welche zerfliefst. Giebt bei 100° Stickstoffoxyd; auch die wässerige Auflösung zersetzt sich beim Kochen.

Salpetrigsaures Zinkoxyd

wurde wie das vorige dargestellt. Das Verdampfen mufs ohne Anwendung von Wärme geschehen, wiewohl selbst dann ein kleiner Theil zersetzt wird.

Zur Analyse wurde das Salz geglüht.

		Berechnet	Gefunden 1.	2.
1 At. salpetrige Säure	= 38 =	36,02		
1 » Zinkoxyd	= 40,5 =	38,39	37,55	37,73
3 » Wasser	= 27 =	25,59		
	105,5	100		

Es gleicht dem Magnesiasalze. Beim Erhitzen auf 100° oder beim Kochen der Auflösung bildet sich unter Entwickelung von Stickstoffoxyd ein basisches Salz. Seine Auflösung wird von Alkohol nicht gefällt; beim Erhitzen der Mischung entsteht eine Fällung, die ein basisches Salz zu seyn scheint, später jedoch die Säure ganz verliert.

Salpetrigsaures Manganoxydul.

Es läfst sich in fester Form nicht darstellen, weil unter allen Umständen die Säure zersetzt und dunkelbraunes Manganoxyd abgeschieden wird.

Salpetrigsaures Kobaltoxyd.

Das Barytsalz wird von schwefelsaurem Kobaltoxyd langsam zersetzt; es entsteht eine dunkelbraune Auflösung, die beim Verdunsten kleine schwarzbraune Krystalle oder Krusten bildet. Diese lösen sich leicht in Wasser mit gleicher Farbe, geben aber mit Kali einen schwarzen Niederschlag von Kobaltsesquioxyd, so dafs es scheint, als verbinde sich salpetrige Säure nicht mit Kobaltoxyd.

Salpetrigsaures Nickeloxyd.

Aus dem Barytsalze und durch Verdunsten der Auflösung bei gewöhnlicher Temperatur.

Es verliert bei 100° nichts am Gewicht und hinterläfst beim Glühen Nickeloxyd, ist also $\dot{Ni}\dddot{N}$.

		Berechnet	Gefunden 1.	Gefunden 2.
1 At. salpetrige Säure	= 38 =	50,67		
1 » Nickeloxyd	= 37 =	49,33	48,88	48,92
	75	100		

Es erscheint als rothgelbe Krystallrinden, die luftbeständig sind und eine Temperatur von mehr als 100° ohne Zersetzung ertragen, während dieselbe in der Auflösung schon bei 80 bis 90° eintritt. Letztere ist grün und wird von Alkohol nicht gefällt, giebt dann aber beim Erhitzen einen grünen Niederschlag. In Ammoniak löst es sich mit blauer Farbe auf.

Salpetrigsaures Eisenoxydul.

Beim Vermischen der Auflösungen von salpetrigsaurem Kali und schwefelsaurem Eisenoxydul entsteht eine Gasentwickelung und ein braungelber Niederschlag.

Salpetrigsaures Kupferoxyd.

Aequivalente Mengen von Barytsalz und von schwefelsaurem Kupferoxyd geben eine schwarzgrüne Lösung, welche beim Verdunsten basisch salpetersaures Kupferoxyd und Stickstoffoxyd liefert. Beim Kochen von salpetersaurem Kupferoxyd mit metallischem Kupfer entsteht kein Nitrit, wohl aber Kupferoxydul. Kupferchlorür und ein salpetrigsaures Salz bilden augenblicklich basisch salpetersaures Kupferoxyd.

Salpetrigsaures Kadmiumoxyd.

Aus dem Barytsalze dargestellt. Verhält sich in der Wärme gleich dem Zinksalz. Aus dem durch Glühen erhaltenen Gewicht der Basis folgt, dafs es 1 At. Wasser enthält, $\dot{Cd}\dddot{N} + aq$.

		Berechnet	Gefunden 1.	Gefunden 2.
1 At. salpetrige Säure	= 38	= 34,23		
1 » Kadmiumoxyd	= 64	= 57,66	57,29	57,20
1 » Wasser	= 9	= 8,11		
	111	100		

Blafsgelbe krystallinische Salzmasse, die an der Luft feucht wird und in wässeriger Lösung sich leicht zersetzt.

Salpetrigsaures Bleioxyd.

Die hierhergehörigen Verbindungen sind mehrfach ausführlich untersucht worden [1]).

Zersetzt man das Silbersalz mittelst Chlorblei, so entsteht eine gelbe Auflösung, welche ohne Zersetzung nur in der Kälte verdunstet werden kann.

In zwei Versuchen wurde das Bleioxyd durch Glühen bestimmt; in einem dritten nahmen 0,861 Grm. 1,265 Bleisuperoxyd auf, entsprechend 0,201 salpetriger Säure.

Enthält das Salz 1 At. Wasser, $\dot{Pb}\dddot{N} + aq$, so hat man:

1) Siehe Th. Bromeis in den Ann. d. Ch. und Ph. Bd. LXXII S. 38.

			Berechnet	Gefunden 1.	2.	3.
1 At. salpetrige S.	= 38	=	23,96			23,31
1 » Bleioxyd	= 111,5	=	70,35	69,91	69,96	
1 » Wasser	= 9	=	5,69			
	158,5		100			

Gelbe krystallinische Rinden, leicht löslich in Wasser. Die Auflösung zersetzt sich beim Erhitzen.

Salpetrigsaures Quecksilberoxydul und Oxyd.

Salpetrigsaures Kali giebt mit salpetersaurem Quecksilberoxydul eine grauschwarze Fällung von metallischem Quecksilber und eine Entwickelung von Stickstoffoxyd. Bei einem Ueberschufs des ersteren enthält die Flüssigkeit nur etwas Quecksilberoxyd.

Die durch Vermischen der Auflösungen des Silbersalzes und Quecksilberchlorids entstehende farblose Lösung zersetzt sich beim Verdunsten, und es bildet sich ein gelbes Salz, wahrscheinlich $\dot{H}g^3 \dddot{N} + aq$.

Salpetrigsaures Silberoxyd.

Dieses Salz ist durch die Arbeiten von Mitscherlich und Fischer bekannt. Der Verfasser bestätigte, dafs es wasserfrei ist, und fand in zwei Glühversuchen 70,06 und 70,07 Proc. Silber.

Die Verbindung $Ag\dddot{N}$ fordert

1 At. salpetrige Säure	= 38	=	24,68	
1 » Silberoxyd	= 116	=	75,32	= 70,13 Silber
	154		100	

Das trockene Salz zersetzt sich erst bei 140 bis 150°, die Auflösung jedoch schon unter 100°, so dafs man beim Umkrystallisiren Verlust erleidet.

[Die Krystalle sind nach meinen Beobachtungen wahrscheinlich *zweigliedrig*; sehr dünne rhombische Prismen *p*, durch Ausdehnung *einer* Fläche oft tafelartig, mit einer auf

die scharfen Kanten aufgesetzten Zuschärfung *q* [1]). Ist *p* das erste und *q* das zweite zugehörige Paar, so ist

		Berechnet	Beobachtet
$p:p$ an a	=		*121° 33′
» b	=	58° 27′	
$q:q$ » c	=		*98 30
» b	=	81 30	
$p:q$	=	108 36	108 bis 109°

Das Verhältniſs $a:b:c$ wäre = 0,559 : 1 : 0,861.]

Salpetrigsaures Zinnoxydul

läſst sich gleich dem Eisenoxydulsalze nicht darstellen.

Salpetrigsaure Doppelsalze.

Die Neigung der salpetrigen Säure zur Bildung derselben ist schon von den oben genannten Chemikern hervorgehoben worden, und es wurden davon mehrere mit dem Kalisalz dargestellt.

Salpetrigsaures Baryt-Kali.

Es lieſs sich nur aus den beiden Salzen rein darstellen.

1) 1,243 verloren bei 100° 0,055 und gaben 0,691 schwefelsauren Baryt = 0,454 Baryt und 0,514 schwefelsaures Kali = 0,278 Kali.

2) 1,112 = 0,05 Wasser, 0,619 schwefelsauren Baryt = 0,4066 Baryt; 0,466 schwefelsaures Kali = 0,252 Kali.

Es ist also $(\dot{K}\dddot{N} + \dot{Ba}\dddot{N}) + aq$.

					Gefunden 1.	Gefunden 2.
2 At. salpetrige Säure	=	76	=	36,45		
1 » Kali	=	47	=	22,54	22,36	22,66
1 » Baryt	=	76,5	=	36,69	36,52	36,56
1 » Wasser	=	9	=	4,32	4,42	4,49
		208,5		100		

1) Letztere sind äuſserst klein und so unvollkommen ausgebildet, daſs es zweifelhaft bleibt, ob sie gerade aufgesetzt sind.

Lange, feine, strahlig gruppirte Nadeln, die luftbeständig, leichtlöslich, in Alkohol vollkommen unlöslich sind.

Aehnlich verhält sich das *Strontian*doppelsalz; ebenso das *Kalk-* und *Magnesia*salz, die jedoch zerfliefslich sind.

Salpetrigsaures Zinkoxyd-Kali.

Es wurde aus salpetersaurem Zinkoxyd, überschüssigem salpetrigsaurem Kali und Verdunsten in der Kälte (nach Abscheidung des Salpeters) zur Syrupsconsistenz erhalten.

1) 1,069 gaben 0,242 Zinkoxyd und 0,534 schwefelsaures Kali = 0,288 Kali.

2) 1,307 = 0,3015 Zinkoxyd; 0,655 schwefelsaures Kali = 0,354 Kali.

3) 0,749 oxydirten 0,634 Eisenoxydul = 0,3346 salpetrige Säure.

Es ist also $(\dot{K}\dddot{N} + \dot{Zn}\dddot{N}) + aq$.

					Gefunden 1.	2.	3.
2 At. salpetrige S.	=	76	=	44,06			44,8
1 » Kali	=	47	=	27,25	26,94	27,09	
1 » Zinkoxyd	=	40,5	=	23,48	22,63	23,07	
1 » Wasser	=	9	=	5,21			
		172,5		100			

Schwach gelbe, kurze rhombische Prismen, die sich schon unter 100° zersetzen, leicht in Wasser lösen, an der Luft zerfliefsen. Beim Kochen der Auflösung schlägt sich basisch salpetersaures Zinkoxyd nieder.

Salpetrigsaures Manganoxydul-Kali.

Es gelingt nicht, die Auflösung ohne Zersetzung zu verdunsten.

Salpetrigsaures Nickeloxyd-Kali.

Beim Verdunsten der Auflösung von essigsaurem Nickeloxyd und überschüssigem salpetrigsaurem Kali bei gewöhnlicher Temperatur erhält man das Doppelsalz.

1) 0,945 verloren nichts bei 100°. Das Nickel wurde durch Schwefelammonium gefällt und dann in Oxyd verwandelt, dessen Menge 0,145 betrug. Das Filtrat lieferte 0,662 schwefelsaures Kali = 0,358 Kali.

2) 1,172 verloren bei 100° 0,0015 und gaben 0,173 Nickeloxyd und 0,8255 schwefelsaures Kali = 0,446 Kali.

3) 0,847 oxydirten 0,754 Eisenoxydul = 0,3979 salpetrige Säure.

Hiernach ist es $2\dot{K}\dddot{N} + \dot{Ni}\dddot{N}$.

			Gefunden 1.	2.	3.
3 At. salpetrige S.	= 114	= 46,53			46,97
2 » Kali	= 94	= 38,37	37,99	38,19	
1 » Nickeloxyd	= 37	= 15,10	15,35	14,78	
	245	100			

Es bildet braune octaëdrische Krystalle, die sich mit grüner Farbe auflösen. Kali schlägt aus der Lösung grünes Nickeloxydhydrat nieder. Dieselbe wird durch Kochen fast nicht zersetzt. Schwefelwasserstoff fällt das Nickel vollständig und veranlafst die Bildung von Ammoniak. Das Salz ist unlöslich in Alkohol, zersetzt sich aber beim Kochen mit demselben unter Abscheidung von basisch salpetersaurem Nickeloxyd.

[Dieses schöne Doppelsalz ist zuerst von Fischer dargestellt worden. Seine Krystalle sind nach meinen Messungen *reguläre* Octaëder, welche beim Aufbewahren über Schwefelsäure Glanz und Durchsichtigkeit behalten.

1,759 des über Schwefelsäure getrockneten gepulverten Salzes erhitzte ich mit Schwefelsäure und erhielt 2,162 Rückstand, der, in Wasser und Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, mit Chlorbaryum 3,672 schwefelsauren Baryt = 1,2355 Schwefelsäure und, nach Abscheidung des Baryts, 0,272 Nickeloxyd gab, also 0,6515 Kali enthielt. Es sind mithin

Kali	37,21	Proc.
Nickeloxyd	15,47	»

gefunden. Erhitzt man das trockene Salz bis 140°, so wird es dunkelroth, verliert mehrere Proc. am Gewicht, löst sich

aber dennoch, und zwar unter starker Abkühlung, in Wasser mit grüner Farbe auf.]

Salpetrigsaurer Nickeloxyd-Baryt.

Durch Vermischen von essigsaurem Nickeloxyd und salpetrigsaurem Baryt in aufgelöster Form entsteht nach einiger Zeit ein hellrother Niederschlag, der sich fest an die Gefäfswände ansetzt.

0,698 verloren bei 100° 0,001 und gaben 0,0815 Nickeloxyd und 0,528 schwefelsauren Baryt = 0,347 Baryt.

Es ist demnach $2\,\dot{Ba}\dddot{N} + \dot{Ni}\dddot{N}$.

				Gefunden
3 At. salpetrige S.	= 114	=	37,50	
2 » Baryt	= 153	=	50,33	49,54
1 » Nickeloxyd	= 37	=	12,17	11,99
	304		100	

Das Salz löst sich mit grüner Farbe.

Durch Vermischen von essigsaurem Nickeloxyd mit salpetrigsaurem Baryt-Kali [1]) entsteht sogleich oder später ein bräunlich-gelber Niederschlag, der unter dem Mikroskop krystallinisch erscheint.

1) 1,007 verloren bei 100° nichts; sie gaben 0,134 Nickeloxyd, 0,423 schwefelsauren Baryt = 0,2778 Baryt und 0,315 schwefelsaures Kali = 0,1703 Kali.

2) 1,211 = 0,159 Nickeloxyd, 0,5107 schwefelsauren Baryt = 0,335 Baryt; 0,378 schwefelsaures Kali = 0,204 Kali.

Eine Verbindung aus je einem Atom, $\dot{K}\dddot{N} + \dot{Ba}\dddot{N} + \dot{Ni}\dddot{N}$ hat folgende Zusammensetzung:

				Gefunden 1.	2.
3 At. salpetrige Säure	= 114	=	41,50		
1 » Kali	= 47	=	17,15	16,91	16,82
1 » Baryt	= 76,5	=	27,88	27,58	27,66
1 » Nickeloxyd	= 37	=	13,47	13,30	13,13
	274,5		100		

1) Oder von salpetrigsaurem Nickeloxyd-Kali und essigsaurem Baryt.

Das Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heifsem, und scheint dadurch nicht zersetzt zu werden.

Salpetrigsaures Kadmiumoxyd-Kali.

Beide Salze verbinden sich in zwei Verhältnissen; man erhält sie aus essigsaurem Kadmiumoxyd und überschüssigem salpetrigsaurem Kali. Bei freiwilligem Verdunsten bilden sich zuerst prismatische, später tafelartige Krystalle von schwach gelber Farbe.

A. Prismatisches Salz.

1) 0,704, die bei 100° nichts verloren, gaben 0,2704 Schwefelkadmium = 0,2403 Oxyd, und 0,329 schwefelsaures Kali = 0,177 Kali.

2) 1,076 = 0,412 Schwefelkadmium = 0,366 Oxyd, und 0,497 schwefelsaures Kali = 0,2687 Kali.

3) 0,851 oxydirten 0,664 Eisenoxydul = 0,3504 salpetrige Säure.

Es ist demnach $\dot{K}\dddot{N} + \dot{C}d\dddot{N}$.

			Gefunden 1.	2.	3.
2 At. salpetrige S.	= 76	= 40,63			41,17
1 » Kali	= 47	= 25,17	25,13	24,97	
1 » Kadmiumoxyd	= 64	= 34,20	34,13	34,01	
	187	100			

Es sind dünne, stark glänzende, vierseitige Prismen, die sich leicht in Wasser lösen. Die Auflösung wird durch Kochen nicht zersetzt.

B. Tafelartiges Salz.

1) 1,106 = 0,2872 Schwefelkadmium = 0,2553 Oxyd, und 0,6965 schwefelsaures Kali = 0,3766 Kali.

2) 1,236 = 0,327 Schwefelkadmium = 0,293 Oxyd, und 0,786 schwefelsaures Kali = 0,425 Kali.

Es ist demnach $2\dot{K}\dddot{N} + \dot{C}d\dddot{N}$.

			Gefunden 1.	2.
3 At. salpetrige Säure	= 114	= 41,91		
2 » Kali	= 94	= 34,56	34,05	34,38
1 » Kadmiumoxyd	= 64	= 23,53	23,08	23,70
	272			

Diefs Salz ist leichter löslich als das erste und bildet rechtwinklig vierseitige Tafeln. Beim Verdunsten seiner Auflösung schiefst zuerst wieder prismatisches Salz an. Es reagirt alkalisch.

Salpetrigsaures Kobaltoxyd-Kali.

Läfst sich in fester Form nicht darstellen, da die Auflösung beim Verdunsten sich gleich der des einfachen Kobaltsalzes rasch zersetzt.

Salpetrigsaures Bleioxyd-Kali.

Durch Vermischen von essigsaurem Bleioxyd mit überschüssigem Kalisalz erhält man ein Doppelsalz, dessen Analyse folgende Resultate lieferte:

1) 1,208 verloren bei 100° 0,0445 und gaben 0,745 schwefelsaures Bleioxyd = 0,548 Oxyd und 0,424 schwefelsaures Kali = 0,2293 Kali.

2) 1,117 = 0,043 Wasser, 0,6897 schwefelsaures Bleioxyd = 0,5076 Oxyd, 0,394 schwefelsaures Kali = 0,213 Kali.

3) 0,861 nahmen 1,657 Bleisuperoxyd auf, entsprechend 0,263 salpetriger Säure.

4) 0,945 = 1,836 Bleisuperoxyd = 0,291 salpetriger Säure.

Es ist also $(\dot{K}\dddot{N} + \dot{Pb}\dddot{N}) + aq$.

					Gefunden	
					1 3.	2. 4.
2 At. salpetrige Säure	=	76	=	31,19	30,54	30,79
1 » Kali	=	47	=	19,33	18,98	18,91
1 » Bleioxyd	=	111,5	=	45,79	45,36	45,43
1 » Wasser	=	9	=	3,68	3,68	3,84
		243,5		100	98,56	98,97.

Das Salz bildet gelbe rhombische Prismen, welche sich leicht in Wasser lösen; die Auflösung erleidet beim Erhitzen nur eine geringe Zersetzung und reagirt neutral.

Wendet man salpetersaures Bleioxyd statt des essigsauren an, so bildet sich, wenn nicht sehr viel vom Kalisalz

hinzukommt, gleichfalls ein gelbes Salz, jedoch von anderer Form und Zusammensetzung. Der Verfasser schliefst aus seinen Analysen, dafs es eine Verbindung von salpetersaurem und salpetrigsaurem Bleioxyd sey, gemäfs der Formel

$$[(\dot{K}\,\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{N}} + \dot{Pb}\,\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{N}}) + 2\,(\dot{K}\,\dddot{N} + \dot{Pb}\,\dddot{N})] + 3\,aq.$$

					Gefunden 1. 3.	Gefunden 2. 4.
4 At. Salpetersäure	=	108	=	14,16		
4 » salpetrige Säure	=	152	=	19,92	20,67	19,70
3 » Kali	=	141	=	18,52	18,64	18,48
3 » Bleioxyd	=	334,5	=	43,86	43,63	43,67
3 » Wasser	=	27	=	3,54	3,51	3,49
		762,5		100.		

Concentrisch gruppirte feine Nadeln, schwerer löslich als das vorhergehende Salz, dem es sonst sehr ähnlich ist. Durch Zersetzung mit kohlensaurem Kali erhält man Salpeter beim Verdunsten.

Es scheint noch eine andere hellere Verbindung zu geben, welche reicher an Nitrat ist.

Salpetrigsaures Quecksilberoxyd-Kali.

Aus salpetersaurem Quecksilberoxyd und überschüssigem Kalisalz resultirt eine gelbe Auflösung, die beim Verdunsten ziemlich gute Krystalle liefert.

1) 1,145 lieferten 0,489 Quecksilber = 0,528 Oxyd.

2) 1,314 gaben 0,664 Schwefelquecksilber und 0,478 schwefelsaures Kali.

3) 0,783 nahmen 1,597 Bleisuperoxyd auf.

Es ist also $\dot{K}\,\dddot{N} + \dot{Hg}\,\dddot{N}$.

					Gefunden 1.	Gefunden 2.	Gefunden 3.
2 At. salpetrige Säure	=	76	=	32,90			32,42
1 » Kali	=	47	=	20,35		20,04	
1 » Quecksilberoxyd	=	108	=	46,75	46,11	47,03	
		231		100.			

Es bildet strohgelbe rhombische Tafeln oder niedrige

Prismen, die sich leicht in Wasser lösen. Die Auflösung reagirt neutral und bleibt beim Erhitzen unverändert. In Alkohol ist es unlöslich.

Salpetrigsaures Silberoxyd-Kali.

Aus salpetersaurem Silberoxyd und überschüssigem Kalisalz entsteht ein hellgelbes prismatisch krystallisirendes Doppelsalz.

1) 1,077 gaben 0,041 Wasser, 0,618 Chlorsilber, 0,372 schwefelsaures Kali.

2) 0,963 = 0,036 Wasser, 0,553 Chlorsilber, 0,329 schwefelsaures Kali.

Es ist folglich $(\dot{K}\dddot{N} + \dot{Ag}\dddot{N}) + aq$.

				Gefunden 1.	2.
2 At.	salpetrige Säure	= 76	= 30,65		
1 »	Kali	= 47	= 18,95	18,66	18,48
1 »	Silberoxyd	= 116	= 46,77	46,33	46,42
1 »	Wasser	= 9	= 3,63	3,80	3,74
		248	100.		

In Wasser wird es äufserlich weifs, löst sich aber vollständig; bei grofsen Mengen Wasser jedoch scheidet sich salpetrigsaures Silberoxyd aus. Die Auflösung zersetzt sich beim Kochen.

Doppelsalze mit salpetrigsaurem Natron existiren, lassen sich jedoch nicht in fester Form darstellen, sondern zersetzen sich häufig mit grofser Leichtigkeit. Auch mit dem Ammoniaksalze liefsen sich keine gut krystallisirte reine Doppelverbindungen darstellen.

Quantitative Bestimmung der salpetrigen Säure.

Der Verfasser bespricht zunächst die verschiedenen Reagentien, wie Harnstoff, Chromsäure, Bleisuperoxyd, und findet letzteres zur Bestimmung der Säure am verwendbarsten. Er erinnert jedoch daran, dafs es hierbei kein bestimmtes Kriterium zur Erkennung des Zeitpunktes giebt,

bei welchen die Reaction vollendet ist. Aufserdem wendet er in diesem Fall Essigsäure zur Zersetzung an, verdünnt aber die Auflösung des Salzes so, dafs 1 Grm. desselben auf 100 CC. Wasser kommt. Er läfst dieselbe mit dem Superoxyd bei 30 bis 40° zwölf Stunden in Berührung und führt eine Reihe von Versuchen an, die im Ganzen befriedigende Resultate ergeben, jedoch stets etwas weniger salpetrige Säure liefern, als die Rechnung fordert.

Schon Péan de St. Gilles [1]) hat das *übermangansaure Kali* volumetrisch zur Bestimmung der salpetrigen Säure benutzt, dabei aber bemerkt, dafs der Endpunkt der Reaction nicht mit Schärfe hervortrete. Der Verfasser machte die Auflösung des übermangansauren Kalis durch Schwefelsäure sauer, und erwärmte die des salpetrigsauren Salzes auf 40 bis 50°, allein der Erfolg war nicht günstiger, und die approximativen Resultate verdienen nicht angeführt zu werden.

Der Verfasser versuchte auch die *Iodsäure* für seinen Zweck. Eine verdünnte Auflösung derselben und eine eben solche des salpetrigsauren Salzes zersetzen sich, wie es scheint, schnell und vollständig. Er hat indessen die Genauigkeit dieser Methode nicht weiter untersucht.

Alle diese Methoden, welche sich auf die *Reductionswirkung* der salpetrigen Säure gründen, haben den Uebelstand, dafs letztere im freien Zustande vorhanden seyn mufs, was immer Anlafs zu Verlusten giebt. Der Verfasser kam daher auf den Gedanken, die *Oxydationswirkung* der Säure zu gleichem Zwecke zu benutzen, und prüfte die *Eisenoxydulsalze* in ihrem Verhalten in den Nitriten, indem er folgendermafsen verfährt.

Eine tubulirte Retorte, an deren Hals ein Liebig'sches Rohr, welches Wasser enthält, angefügt ist, steht mit einem Wasserstoffapparat in Verbindung, dessen Gasrohr dicht unter dem Kork des Tabulus mündet. Letzterer nimmt in gleicher Art ein zweites Rohr auf, das am anderen Ende sich in ein durch eine Klemme geschlossenes Kautschuk-

1) *Compt. rend. XLVI*, 627.

rohr verlängert. Man stellt die Retorte so, dafs ihr Hals ein wenig aufgerichtet ist, und bringt eine bestimmte Menge einer schwach sauren Auflösung von Eisenchlorür hinein [1]) deren Gehalt unmittelbar vorher ermittelt ist. Nachdem die Luft aus dem Apparat verdrängt ist, wird die Wasserstoffentwicklung verstärkt, und das salpetrigsaure Salz in einem Röhrchen durch den Hals der Retorte eingebracht, worauf man die Wirkung durch ein Wasserbad befördert. Nach einer Viertelstunde hat die Stickstoffoxydentwicklung aufgehört; man läfst den Apparat abkühlen, und bringt mit Hülfe einer Pipette durch das zweite Rohr rauchende Chlorwasserstoffsäure (das doppelte Volum der Eisenlösung) hinein, wobei man nicht zu fürchten hat, dafs atmosphärische Luft in die Retorte gelangt. Durch Kochen treibt man das in letzterer befindliche Stickstoffoxyd aus, läfst erkalten und bestimmt in der stark verdünnten Flüssigkeit das übrige Eisenoxydul.

Die Methode gründet sich darauf, dafs 1 At. salpetrige Säure und 2 At. Eisenoxydul sich in 1 At. Eisenoxyd und 1 At. Stickstoffoxyd verwandeln. Die zur Prüfung der Methode angestellten Versuche ergaben immer etwas mehr salpetrige Säure, als die Rechnung forderte, so dafs nur die kürzere Zeit, in welcher man das Resultat erhält, diesem Verfahren einen Vorzug vor dem mit Bleisuperoxyd geben könnte, welches überhaupt dann allein anwendbar ist, wenn gleichzeitig Salpetersäure vorhanden ist.

Am Schlufs seiner Abhandlung hebt der Verfasser die Analogie zwischen den Verbindungen der salpetrigen, chlorigen und unterschwefligen Säure hervor, und bespricht die Ansichten über die Constitution der salpetrigen Säure.

1) Der Verfasser hat auch schwefelsaures Eisenoxydul-Kali mit gutem Erfolg benutzt.

V. *Ueber Contrastfarben;*
von Dr. Fr. Burckhardt in Basel.

Die theoretische Erklärung der unter dem Namen Contrast verstandenen subjectiven optischen Erscheinungen ist noch nicht so weit gelangt, alle Erscheinungen aus einem Erklärungsgrunde abzuleiten, trotz der verdienstvollen Bemühungen vieler und ausgezeichneter Beobachter. Sind auch die meisten und sicherlich alle wichtigen Thatsachen ohne einen besondern Aufwand von äufserem Apparate ermittelt worden, so kann doch der einzelne Beobachter, der für den kostbarsten Apparat, das Auge, Sorge tragen will und mufs, nur eine beschränkte Zahl der Beobachtungen Anderer wiederholen und ohne diese Wiederholung ist eine vollständige Einsicht in den ganzen Gang und in die Art der Erscheinung nicht möglich. Noch weniger grofs wird die Zahl der Beobachtungen seyn, um welche der Einzelne die Reihe der bekannten bereichert. Auch liegt in der individuellen Anlage der einzelnen Augen ein nicht geringes Hindernifs für die Beobachtungen, ein Hindernifs, welches noch verstärkt wird, durch die veränderte Stimmung je eines Auges in verschiedenen Zeiten und nach verschiedener Thätigkeit und Anstrengung. Wenn ich also versuche, einige auf Contrast zurückführende Erscheinungen genauer zu verfolgen, so bin ich zum voraus darauf gefafst, dafs nicht jeder Beobachter alle Thatsachen, welche ich beobachtete, in gleicher Weise sehen wird. Nichtsdestoweniger möchten einige der mitgetheilten Thatsachen deswegen von Interesse seyn, weil sie sich leicht ermitteln lassen und weil sie bisher noch von jedem Auge, welches ich zu deren Beobachtung aufforderte, in gleicher, oder nahe gleicher Weise erkannt wurde, wie von dem meinigen.

Wenn nicht alle Erscheinungen von verschiedenen Beobachtern ganz gleich erkannt werden, so mag ein Theil des

Unterschiedes auf verschiedenen Grad der Uebung zurückgeführt werden. Helmholtz taxirt die Wirkung der Uebung so: »So wie ein in der Beurtheilung räumlicher Gröfsen geübtes Auge sich vor manchen Täuschungen hüten wird, in die ein ungeübtes Auge verfällt, wird es auch bei den Farbenbestimmungen geschehen, und ich glaube deshalb, dafs geübte Augen den Contrast im Allgemeinen weniger lebhaft sehen werden, als ungeübte.« Er schliefst diefs daraus, dafs in manchen Büchern Contrasterscheinungen beschrieben werden, die andern Beobachtern leichter sichtbar seyn müssen als ihm (*Phys. opt.* 415). Beruhten wirklich alle Contrasterscheinungen auf Irrthum und Täuschung, so wäre das gewifs richtig. Ich habe gewisse Contrasterscheinungen erst nach einiger Uebung wahrnehmen können, andere sofort, und es ist mir nicht vorgekommen, als ob die Wahrnehmung irgend welcher Contrasterscheinungen durch mein Auge wegen längerer Uebung abgenommen hätte. Auch behauptet das Letztere weder Helmholtz noch irgend ein anderer Beobachter. Man kann das Raisonnement von Helmholtz auf andere Gebiete der physiologisch-optischen Erscheinungen anwenden, z. B. auf Wahrnehmung der Doppelbilder und der Tiefendimension. Durch zahlreiche Beobachtungen, welche ich früher über binoculares Sehen angestellt habe, bin ich dazu gekommen, ganze Reihen von Beobachtungen neuerer Forscher ganz anders zu sehen als sie, d. h. da Doppelbilder zu sehen, wo sie keine sehen; hieher gehören z. B. manche Beobachtungen von Panum und Nagel, worüber zu reden jetzt nicht in meiner Absicht liegt.

Wenn nun für die Erklärung sämmtlicher Contrasterscheinungen noch kein gemeinsamer Ausgangspunkt gefunden ist, so mufs es wünschenswerth seyn, sorgfältig beobachtete Thatsachen zu constatiren und Methoden kennen zu lernen, welche zugleich auf einfache und auf schlagende Weise Contrasterscheinungen hervorrufen.

Die Versuche, welche ich mittheilen will, schliefsen sich an diejenigen an, welche in Helmholtz physiologischer Optik S. 404 bis 405 stehen.

I. Man richtet die beiden Augen nach einem schwarzen Flecke auf weifsem Grunde und hält vor das eine Auge ein grünes, vor das andere Auge ein rothes Glas, so erscheint der Fleck schwarz, auf einem Grunde über welchem grün und roth durcheinander schimmern. Läfst man nun das Bild des Fleckes in ein Doppelbild auseinander treten, so sieht man zwei lebhaft gefärbte Bilder, das eine roth, das andere grün. Dieser von S. Newcomb (Sillm. Journ. XXXI, 418 — 419) zuerst, so viel ich weifs, mitgetheilte Versuch wird von ihm in folgender Weise erklärt.

Im ersten Falle sehen zwei correspondirende Netzhautpartien schwarz, das Combinationsbild mufs also schwarz seyn. Im zweiten Falle aber sieht die eine Netzhautpartie schwarz, die ihr im andern Auge entsprechende sieht roth, das Combinationsbild also erscheint roth; die eine Netzhautpartie sieht schwarz, die ihr im andern Auge entsprechende sieht grün, das Combinationsbild mufs also grün seyn. So sieht man scheinbar durch das rothe Glas den schwarzen Fleck grün, durch das grüne Glas denselben Fleck roth. In dieser Erklärung wird also kein anderes subjectives Moment angenommen, als die Combination zweier verschieden gefärbter Netzhautbilder. An diesen Versuch reiht Newcomb folgenden zweiten an:

II. Entfernt man nun das grüne Glas, während der Fleck im Doppelbilde erscheint, so sollte man erwarten, einen schwarzen und einen rothen Fleck zu sehen, man sieht aber einen grünen und einen schwarzen. Umgekehrt: Entfernt man das rothe Glas, so sieht man einen rothen und einen schwarzen.

Es scheint mir, der zweite Versuch zeige die Unrichtigkeit der ersten Erklärung deutlich. Folgende Versuche mögen die Unrichtigkeit noch deutlicher ins Licht stellen.

III. Zeichnet man auf ein weifses Blatt einen schwarzen Fleck und einen rothen, welcher durch das rothe Glas wie die weifse Fläche erscheint, und vereinigt man die beiden Flecke durch Doppelsehen oder durch eine stereoskopische Vorrichtung, so erscheint, wenn die beiden Flecke

sich überhaupt combiniren, eine schwarz-rothe Färbung. Gleiches findet mit einem grünen und schwarzen Flecke statt. Diese Farbentöne sind aber bedeutend von diesem ersten Versuche gesehenen verschieden; jener Versuch gab einen bläulichrothen und einen bläulichgrünen, dieser Versuch aber einen schwarzrothen und einen schwarzgrünen Fleck. Man kann diese Farbentöne nicht verwechseln:

IV. Käme die Färbung der beiden Flecke zu Stande durch Combination der Farbentöne beider correspondirender Netzhautpartien, so müfste ein Gleiches für irgend zwei Farben stattfinden. Man würde also nothwendig durch Anwendung eines grünen und eines violetten Glases, ein beziehungsweise violettes und grünes Bild erhalten. Allein hiervon ist keine Rede, sondern man erhält ein rothes und ein gelbes. Ebenso erhält man durch ein blaues und ein rothes, ein gelbrothes und ein blaugrünes Bild usw.; überhaupt erhält man jedesmal Bilder, welche complementar sind zu der in das Auge tretenden Lichtart.

Untersuche ich z. B. die beiden im ersten Versuche angewendeten Gläser in Bezug auf das durchfallende Licht, so sehe ich, dafs das rothe nur die wenigstbrechbaren Strahlen durchläfst und das Spectrum im Orange durchschneidet. Das grüne Glas aber schneidet den rothen Theil des Spectrums ab, um nur stärker brechbare Strahlen durchzulassen. Beide Gläser übereinander gelegt, zeigen das directe Sonnenlicht schmutzig gelb. Die complementaren Farben dieser beiden Gläser sind also bläulichgrün und bläulichroth und diese sind es eben, welche in dem Versuche auftreten.

V. Diese Thatsachen schliefsen nun offenbar jene Erklärung Newcomb's aus und zeigen auf das deutlichste, dafs wir es hier mit einer Contrasterscheinung zu thun haben und zwar mit einer Erscheinung des nachfolgenden Contrastes wenigstens für den Fall, dafs die Doppelbilder erst während der Beobachtung auseinander treten. Denn es schiebt sich hiebei jedes Bild des Fleckes über Netzhautpartien, welche vorher von farbigem Licht getroffen

waren. Eine sorgfältige Beobachtung und Vergleichung der Farben bei verschiedenen Combinationen der farbigen Gläser hat mir indessen gezeigt, dafs die Farbe des in das andere Auge eintretenden Lichtes auch von einigem Einflufs auf die wahrgenommene Farbe des Fleckes ist, nicht zwar so, dafs das violette Licht des linken Auges das grüne Contrastbild des durch ein grünes Glas sehenden rechten Auges übertönen könnte, um eine violette Resultante zu geben, aber so, dafs in diesem Falle das grüne Contrastbild deutlicher blau gestimmt ist, als wenn gelb oder gelbgrün in das andere Auge gelangt. Der Einflufs des objectiven Lichtes, welches in das eine Auge gelangt, auf das subjectivgefärbte des andern Auges ist also erkennbar, aber unbedeutend.

VI. Bevor ich weitere Versuche erwähne, welche sich an die bisher besprochenen anreihen, mufs ich etwas über den schwarzen Fleck bemerken. Für manche Contrasterscheinungen ist es vortheilhafter, statt einer schwarzen Fläche eine graue zu wählen. Hier ist es nicht so. Je dunkler der schwarze Fleck, desto reiner und klarer, intensiver ist die Färbung. Ordnet man mehrere kleine Streifen von verschieden dunkeln Grau, vom hellsten bis zum dunkelsten Schwarz, sieht die ganze Reihe im Doppelbilde und hält verschiedenartige Gläser in beliebiger Combination vor die beiden Augen, so sieht man sofort eine deutliche Abstufung der verschiedenen subjectiven Färbungen z. B. vom mattesten Grün bis zum intensivsten Grün, entsprechend den Abstufungen der grauen Scale, und es liegt nicht so fern, die Erklärung darin zu suchen, dafs eben das Weifs des grauen Fleckes durch das rothe Glas gesehen, roth erscheint und das Auftreten des subjectiven Grün hindert, oder das Grün theilweise neutralisirt. Ja man gelangt für jede Farbe durch Abschwächung des Grau zu einer Nüance, an welcher man keine subjective Färbung mehr erkennen kann. Ein ähnliches Resultat erhält man mit glänzendem schwarzen Papiere, wenn durch das Glas zerstreutes Licht in das Auge gelangt.

Es ist daher nöthig schon auf die Herstellung des schwarzen Fleckes einige Sorgfalt zu verwenden. Ich schwärzte einen mit schwarzem Tusch gemalten Kreis mit weicher schwarzer Zeichenkreide und erhielt so einen Fleck, neben welchem alles käufliche matte schwarze Papier grau erschien. Zwar gab mir letzteres Papier in mancher Hinsicht genügende Resultate, allein bessere noch der noch schwärzere Fleck.

Auch über die Dimension des schwarzen Fleckes ist ein Wort zu sagen.

Schwarze Punkte oder Linien zu wählen, wäre deshalb unstatthaft, weil bei den Versuchen mit Doppelsehen die Irradiation natürlicherweise in stärkerem Maafse auftritt als in directem Sehen, und weil also Punkte und Linien leicht gar nicht wahrgenommen werden können, namentlich aber auch aus dem Grunde, weil die Wahrnehmbarkeit der subjectiven Färbung, wie übrigens jede Färbung überhaupt, von der Ausdehnung der gefärbten Fläche abhängt. Es ist also zweckmäfsig einen deutlichen markirten Fleck von 2 bis 6 Linien Durchmesser zu wählen. Gröfsere Flecke haben den Nachtheil, dafs entweder die Doppelbilder sehr weit auseinandertreten müssen und also seitliche Theile des Gesichtsfeldes mit in die Beobachtung hineingezogen werden oder dafs die beiden Bilder in einander übergreifen. Die Erscheinungen, welche unter diesen Verhältnissen entstehen, sind zwar auch der Beobachtung werth, allein ich trete hier nicht auf dieselben ein, theils weil sie meinem Zweck ferner liegen, theils weil ich sie noch nicht genugsam beobachtet habe.

VII. Um ein Urtheil über die Entstehung der subjectiven Färbung des schwarzen Fleckes zu erhalten, fand ich es zweckmäfsig, zuerst die Erscheinungen zu untersuchen, welche sich bei der Betrachtung des schwarzen Fleckes mit einem Auge ergeben, und hiebei ist vor allem nothwendig, alles zerstreute weifse Licht abzuhalten. Da es nun anderseits wünschenswerth ist, dem andern Auge irgend eine andere Lichtart zuzuführen, so konnte ich mich nicht leicht

eines dunkeln Zimmers bedienen, sondern ich mufste jedem Auge seinen dunkeln Raum verschaffen und das geschah durch folgende einfache Vorrichtung. Ein Trichter aus Pappendeckel ist am obern weitern Rande so ausgeschnitten, dafs er sich vollkommen an die Augenwand anlegt, ohne auf den Augapfel zu drücken. Innen ist er mit mattschwarzem Tuche ausgefüttert, welches über den obern Rand hinaussieht, damit es etwaige Fugen zwischen dem Augenrand und dem Trichter verschliefse. Unten an dem kurzen Trichter ist eine Wand, innen geschwärzt und mit einem rechteckigen Fenster versehen, vor welches mit zwei Federn farbige Gläser angebracht werden können. Es ist hiebei dafür gesorgt, dafs nirgends seitliches Licht eintreten kann und dafs also alles objective in das Auge tretende Licht von der Farbe des angewendeten Glases ist.

Für jedes Auge wurde ein solcher Trichter gemacht.

VIII. Ich sehe durch den einen Trichter, welcher mit einem rothen Glase versehen ist, nach dem schwarzen Fleck auf weifsem Grunde; das andere Auge ist verschlossen und zugedeckt. Anfangs scheint ein leichter röthlicher Anflug die schwarze Fläche zu überziehen, welcher aber bald einem grünen Farbenton Platz macht. Beide Färbungen sind aber nicht zu verwechseln mit den Farbentönen, welche wir in den früheren Versuchen beobachtet haben; diese waren hell, satt und man möchte sagen leuchtend; jene überziehen die schwarze Fläche als leichte Schimmer. Die Farbentöne sind sogar so schwach, dafs mancher Beobachter sie kaum wahrnehmen wird; was bei den obigen Versuchen gewifs nie geschieht.

Was nun mit dem rothen Glase geschieht, geschieht im Wesentlichen mit jedem anders gefärbten Glase auch; wenigstens habe ich dasselbe eintreten sehen mit einem grünen, blauen, violetten, gelben. Diese Versuche stimmen in ihrer Anordnung einigermafsen überein mit den Versuchen Brücke's über die Farbeninduction (Pogg. Ann. LXXXIV S. 424 ff.). In dem Resultate sind sie einigermafsen von ihnen verschieden. Brücke findet nämlich, dafs in der Re-

gel von einer gefärbten Fläche über einen dunklen Fleck die complementare Färbung inducirt werde, dafs aber Grün und Violett eine Ausnahme machen, indem sie nicht die complementare, sondern die gleiche Farbe induciren, das Grün also grün, das Violett violett.

Da die Anordnung meiner Versuche nicht vollkommen mit derjenigen Brücke's übereinstimmt, so möchte das abweichende Resultat in der abweichenden Versuchungsart begründet seyn. Brücke sieht den schwarzen Fleck *vor* dem farbigen Glase, ich *hinter* demselben; Brücke hat den Fleck zwischen Glas und Auge, und ich habe das Glas zwischen Fleck und Auge. Ein anderer Unterschied besteht nicht. Wenn nun angenommen wird, dafs das weifse Licht, welches immer noch in geringer Menge von dem schwarzen Flecke reflectirt wird, durch das farbige Glas in dessen Farbe erscheine, so müfste nur um so eher in meinen Versuchen grün grün und violett violett induciren; diese Farben treten aber, wenn es geschieht, nur sehr vorübergehend auf. Bei den Versuchen Brücke's war nun diese Ursache der Entstehung gleicher Farben deshalb ausgeschlossen, weil er im dunkeln Zimmer beobachtete. Man kann daher die wirkliche Ursache eher in der Zerstreuung des Lichtes suchen, welche in den nicht absolut durchsichtigen Augenmedien nie fehlt, und welche auch über den dunkeln Fleck farbiges Licht in geringer Menge verbreitet. So treten zwei entgegengesetzte Einflüsse auf in Bezug auf den dunkeln Fleck, nämlich eine leichte objective Färbung durch das zerstreute Licht und eine subjective Stimmung entgegengesetzter Art; beide Einflüsse können in verschiedenem Grade auftreten, je nach der Lichtintensität. Je nachdem nun der eine Einflufs den anderen überwiegt, wird die dem eintretenden Lichte gleiche, oder die ihm entgegengesetzte complementare Farbe wahrgenommen.

Brücke braucht zur Erklärung der von einem violetten Glase inducirten Farbe, welche mehr ins Blaue zieht, eine analoge Erklärung.

Er erklärt sich diese Farbe ebenfalls aus zwei Erre-

gungszuständen, welche sich bekämpfen, von denen der eine von den rothen Strahlen ausgehend, das complementare Grün, der andere, von violett ausgehend, dieselbe Farbe inducire: hiebei müfste das Roth, welches im Violetten enthalten ist, zwei entgegengesetzte Wirkungen vollbringen, was mir nicht einleuchten will.

Eine Schwierigkeit steht der ruhigen Beobachtung dieser Verhältnisse entgegen, das ist die Kürze der Zeit, während welcher das Auge vollkommen ruhig kann erhalten werden. Man erkennt die Bewegung des Auges leicht an den rings um den Fleck bald da, bald dort auftretenden Nachbildern. Sowie diese auftreten, hört, streng genommen, die Entscheidung des gleichzeitigen (simultanen) Contrastes oder der Farbeninduction auf, und die Erscheinung fällt unter den nachfolgenden (successiven) Contrast.

Man kann auf einfache Weise die Wirkungen vergleichen, welche der gleichzeitige und der nachfolgende Contrast hervorbringt, indem man, nach einem Momente ruhiger Betrachtung des Fleckes, entweder das Auge, oder den Fleck verrückt. Sofort tritt mit aller Lebhaftigkeit eine subjective Färbung auf, wenn auch bei der ersten ruhigen Betrachtung kaum eine subjective Färbung zu erkennen war. Ich kann indessen niemals finden, dafs die Farbentöne anders als dem Grade nach verschieden sind; beim gleichzeitigen Contrast liegt über dem farbigen Fleck ein leichter Schein, beim nachfolgenden verwandelt sich das ganze Schwarz in die subjective Farbe. Stellt sich das Auge nach einer Bewegung wieder, so tritt allmählig wieder die stark subjective Färbung zurück, doch nie vollkommen.

IX. Während nun das eine Auge den Fleck in der Nähe (etwa 6 Zoll entfernt) durch das rothe Glas betrachtet und zwar so, dafs die Augenaxen nicht auf den Fleck gerichtet sind, sondern in eine gröfsere Entfernung, öffne ich das zweite Auge, welches, mit dem andern Trichter bewaffnet, ebenfalls durch ein rothes Glas nach einer weifsen Fläche sieht; der Theil des zweiten Auges, welcher dem

dunkeln Fleck des andern Auges entspricht, ist nun roth. Beide Farbeneindrücke, der subjective, schwache, grüne Schimmer und die intensive rothe Farbe, combiniren sich nun, und der schwarze Fleck erscheint schwarz-roth. Denn der schwache grüne Schimmer wird lange von dem rothen Farbeneindruck übertönt. Was hier von dem rothen Glase gesagt ist, gilt in gleicher Weise von jedem andern auch.

X. Ganz anders und sehr ausgesprochen gestalten sich die Verhältnisse, wenn man in das zweite Auge weifses Licht eintreten läfst. Statt das zweite Auge ebenfalls mit einem Trichter zu verdecken, öffnet man dasselbe, während es gegen einen Bogen weifsen Papiers gerichtet ist. Mit einem Male verwandelt sich die vorher undeutliche, schwache, für manche Augen kaum bemerkbare Färbung in eine deutlich hervortretende, satte Färbung, welche complementar ist zu der durch das Fenster in das andere Auge eintretenden Farbe. Und es giebt keine Ausnahme hievon.

Das rothe Glas ruft einer grünen Färbung und umgekehrt, das orangefarbene Glas einer blauen und umgekehrt.

Dafs das in das zweite Auge eintretende weifse Licht zur Hervorbringung einer kräftigen, subjectiven Färbung nöthig ist, geht auf das Deutlichste daraus hervor, dafs sie auftritt und verschwindet, wenn man abwechselnd das andere Auge öffnet und schliefst.

Befindet man sich in solcher Entfernung vom Fleck, dafs das zweite Bild des Doppelbildes auch gesehen wird, so kann man die Farben der beiden Bilder vergleichen. Am Besten wird diefs geschehen können, wenn das Doppelbild wenig divergent ist. Das zweite Bild hat alsdann eine Färbung, welche durch Combination von Schwarz und der in das Auge eintretenden Farbe entsteht. Ist z. B. die dem einen Auge zugeführte objective Färbung grün, so erscheint das subjective Bild dieses Auges roth, und das Bild des andern Auges schwarzgrün.

Vergleichen wir unsern Versuch X mit dem obigen von Newcomb, unter II angeführten, so fällt die Uebereinstimmung sowohl der Versuchsbedingungen, als des Resul-

tates in die Augen. Zugleich aber erkennen wir, dafs nicht blofs Farbeninduction des farbigen Feldes über den schwarzen Fleck die intensive, subjective Färbung hervorbringt, sondern, dafs zum deutlichen Hervortreten der satten Färbung das weifse Licht nöthig ist.

XI. Was entsteht nun aber, wenn das eine Auge durch den Trichter mit einem farbigen Fenster nach dem Fleck sieht, und in das andere Auge eine andere Farbe eintritt?

Der Erfolg hängt ganz von der Qualität der beiden Farben ab. Sind die beiden Farben roth und grün, so ruft das rothe Licht des rechten Auges einem grünen Bilde auf dem schwarzen Flecke; das andere Auge erhält aber an derselben Stelle grünes Licht; dieses wird also zur Verstärkung des subjectiven Bildes mitwirken; man erhält daher einen intensiv grünen Fleck. Ist aber das zweite Glas statt grün, blau, so hindert zwar das Blau das Auftreten der subjectiven Farbe im andern Auge nicht, vermischt sich aber mit demselben, und es entsteht ein blaues oder blaugrünes Bild.

Ist das eine Glas gelb, das andere roth, so ruft das gelbe Glas einem blauen Flecke, dieser wird zum Mindesten durch das rothe Licht nicht verstärkt. Je nachdem das Roth zur Geltung kommt oder nicht, wird daher der Fleck blau oder violett gesehen. Ueberhaupt zeigt jede Farbencombination ihre Eigenthümlichkeiten.

XII. Wir sind nun bis auf Weniges dem ersten Versuche Newcomb's nahe gekommen. In jenem Versuche wird allein nicht für Abhaltung alles fremden Lichtes vom Auge gesorgt; es tritt dort weifses Licht mit dem farbigen in das Auge und verstärkt die subjective Färbung des Flekkes. — Und wenn wir nun fragen, wie jener erste Versuch am Besten gelinge, so ergiebt sich folgende Antwort: Da zur Hervorbringung der subjectiven Farbe ein schwarzer Fleck, daneben ein farbiges Licht und darüber weifses Licht nöthig sind, so kann das farbige Glas zugleich als Spiegel dienen; man hält also die beiden Gläser so schief vor die Augen, dafs sie von der Seite her, etwa von den

Wänden eines Wheatstone'schen Stereoskops, weifses Licht in das Auge spiegeln. Diese Vorrichtung ist also eigentlich nur eine Verdoppelung der von Ragona-Scinà angegebenen Anordnung (s. Helmholtz Phys. Opt. S. 105). Einen sehr bedeutenden Einflufs auf die Entstehung der subjectiven Farbe hat die Intensität des farbigen Glases, so zwar, dafs die subjective Färbung nur dann in vollem Glanze auftritt, wenn das Farbenglas satt gefärbt ist, die weifse Fläche also, welche den Fleck umgiebt, in kräftiger Färbung erscheint. Vergleiche mit zwei verschieden intensiven Gläsern, etwa einem hellgrünen und einem dunkelgrünen, oder einem hellvioletten und dunkelvioletten, zeigen diefs auf das Unzweideutigste. Während der durch das hellviolette Glas gesehene Fleck fast vollkommen schwarz erscheint, zeigt sich der durch das dunkle Glas gesehene strohgelb. Man kann diese Erscheinung ableiten entweder aus der geringen Intensität des durch das dunkle Glas in das Auge tretenden Lichts, oder aus der gröfseren Intensität der eintretenden Färbung; so geben durch ein hellgrünes Glas grüne Strahlen mit viel weifsem Licht, durch ein dunkelgrünes nur die, welche der Farbe des Glases entsprechen und kein, oder sehr wenig weifses Licht; während also ein dunkles Glas im Allgemeinen das durchfallende Licht abschwächt, vermehrt es die Intensität des grünen Lichts im Vergleich zur Summe des durchfallenden Lichts.

Dafs nun die stärkere subjective Färbung nicht von allgemeiner Abschwächung herrühren kann, kann gezeigt werden durch Einschaltung grauer Gläser vor dem hellgrünen Glase, wodurch zwar eine allgemeine und gleichmäfsige Schwächung eintritt, aber nicht zugleich eine relative Vermehrung des grünen Lichts erfolgt. — Hier tritt keine deutliche subjective Färbung auf, hingegen eine andere Contrasterscheinung, indem nämlich der dunkle Fleck durch einige graue und ein grünes Glas heller erscheint, als durch das grüne Glas allein und heller, als mit unbewaffnetem Auge. So ruft eine objective Verdunklung des Fleckes, wel-

che Verdunklung sich allerdings auf das weifse Feld erstreckt, einer subjectiven Erhellung der Fläche.

XIII. Man ist gewohnt einen grünen Fleck durch ein rothes Glas schwarz zu sehen, weil die grünen Strahlen nicht durch das rothe Glas gehen. Hält man aber das rothe Glas schief und sieht den grünen Fleck im Doppelbilde, so sind beide Flecke grün. Ebenso ist das Doppelbild eines durch ein grünes Glas gesehenen rothen Fleckes roth. Ist der grüne Fleck genau complementar zum rothen Glase, so erscheinen die beiden grünen Flecke des Doppelbildes in gleicher Farbe; ist diefs aber nicht der Fall, so erscheint die subjective Färbung anders, als die objective Farbe des Fleckes. Ein Gleiches findet für das grüne Glas statt.

Zeichnet man über einander auf einem weifsen Blatte einen schwarzen und einen grünen Fleck und sieht sie im Doppelbilde, während vor das eine Auge ein rothes Glas gehalten wird, so sieht man folgerichtig drei grüne und einen schwarzen Fleck. Man kann diesen Versuch auf viele Weisen abändern.

XIV. Man kann die Bedingungen, welche zur Hervorbringung der Farben nöthig sind, noch in verschiedener anderer Weise erfüllen, und die Resultate sind, wenn nicht so deutlich bestimmt, wie in den Versuchen mit den Gläsern, doch unverkennbar von derselben Art.

H. Meyer theilt (Pogg. Ann. Bd. XCV S. 170 bis 171) folgenden Versuch mit:

Legt man einen schmalen Streifen graues Papier auf eine farbige Fläche, so erscheint dieser Streifen mit der Complementarfarbe der Unterlage gefärbt. Dieser Versuch gelingt jedoch nicht immer gleich gut; am besten noch bei einer grünen Unterlage; ist der Papierstreifen weifs und etwas breiter, so nimmt man die Complementarfarbe erst nach längerer Betrachtung oder wohl auch gar nicht wahr. Man kann jedoch die Complementarfarbe sogleich ganz entschieden, und selbst bei so breiten weifsen Streifen, dafs sie ohne weitere Hülfsmittel die Complementarfläche nicht zei-

gen (mehrere Zoll breit), hervorbringen, indem man über das farbige und weifse Papier einen Bogen feines, durchsichtiges Briefpapier legt. Der weifse Streifen erscheint sogleich mit einem ziemlich gleichförmigen, lichten Tone der Complementarfarbe überzogen.

Helmholtz giebt als vortheilhafte Methode in dieser Weise Contrastfarben hervorzurufen an, man solle zwischen den farbigen Bogen und das Briefpapier ein graues Papierschnittzelchen legen, welches ungefähr dieselbe Helligkeit wie die farbige Fläche hat.

Es scheint mir das Resultat wesentlich von der Durchsichtigkeit des Briefpapiers abzuhängen. Bei einem sehr durchsichtigen Papier oder bei feinem Battiste ist ein grauer Fleck günstiger, bei etwas weniger durchsichtigem ist aber ein möglichst schwarzer Fleck am günstigsten. Es sind in diesem Versuche dieselben Bedingungen wie in den obigen erfüllt, nämlich eine farbige Fläche, im dunkeln Fleck und darüber zerstreutes weifses Licht, und ich kann bei irgend einer Färbung der Unterlage die subjective Färbung des Flecks recht deutlich und bestimmt wahrnehmen.

Das Blatt Papier kann aber noch durch andere Mittel ersetzt werden. Man kann mit einem stehenden möglichst rein weifsem Glase eine weifse Fläche über die farbige mit dem schwarzen Flecke spiegeln, sofort tritt die Complementarfarbe auf. Dasselbe geschieht, wenn man mit dem Glase das Licht des grauen Himmels spiegelt.

Es ist indessen nicht nöthig, dafs die weifse Fläche die ganze farbige Fläche überziehe. Man kann die Anordnung auch so treffen, dafs über die farbige Fläche gleichfarbiges Licht und über den schwarzen Fleck weifses Licht gespiegelt wird. Auch dann tritt die complementare Färbung auf.

Eine Methode, die Contrastfarben Vielen zugleich zu zeigen, ist folgende:

Eine farbige Scheibe enthält einen schwarzen Ring; vor die Scheibe bringt man einen weifsen Sector und setzt nun beide in rasch drehende Bewegung. Das Auftreten der Contrastfarbe ist schlagend. Wende ich z. B. eine zinno-

berrothe Scheibe mit dem schwarzen Ringe an und bringe davor einen weifsen Sector von 60°, so ist die Contrastfarbe schon für jedes Auge vorhanden. Für manche Augen wird die Contrastfarbe deutlicher, wenn man einen Sector von 120° oder mehr wählt, indem alsdann der schwarze Grund des Ringes immer mehr zurücktritt. Diese Anordnung scheint sich mir besser zu allgemeiner Demonstration zu eignen, als die nur höchst blasse Farben erzeugende, auf dem gleichen Princip beruhende Methode, welche Helmholtz (Phys. Opt. S. 411) empfiehlt.

Ich werde schliefslich keine Theorie der beschriebenen Contrasterscheinungen aufstellen, sondern mich begnügen constatirt zu haben, dafs in allen Fällen, wo dem Augenpaar eine farbige Fläche, ein schwarzer Fleck und darüber weifses Licht zugleich gezeigt werden, die subjective Färbung des schwarzen Fleckes eintritt, dafs diese Färbung immer die zur Farbe des Grundes complementare, nie die gleiche ist, dafs die Erscheinungen für gleichzeitigen und nachfolgenden Contrast nur dem Grade nach verschieden sind, nicht in der Qualität der auftretenden Farbe, und dafs es im Wesentlichen gleichgültig ist, ob das weifse Licht dem einen oder dem andern Auge zugeführt wird, d. h. mit dem farbigen und dem Fleck in dasselbe Auge oder in das andere Auge gelangt.

VI. *Ueber eine merkwürdige Veränderung des Holzes in den Schiffsmasten; von Ernst Hallier.*

Im Frühjahr 1862 brachte Hr. A. Janfsen auf Helgoland beim Neubau seiner Bierhalle Holz zur Anwendung, von einem über sechzig Jahre alten Schiff herrührend, welches er einige Zeit vorher in der öffentlichen Versteigerung erstanden hatte. Als der Mast zersägt wurde, zeigte derselbe im Innern eine eigenthümliche Beschaffenheit. Der

feste innerste Kern, etwa 12 Jahresringe umfassend, hatte sich von dem äufseren Holz so vollständig abgelöst, dafs er lose darin lag, beim Spalten des Holzes heraussprang, in Gestalt einer Stange von der Länge des abgesägten Stükkes, so glatt, als sey er herausgedrechselt worden, ohne die geringste Splitterung. Wo der Stamm verzweigt gewesen war, da sprangen auch die Astkerne heraus und zwar, mit dem Hauptkern fest verbunden. So bewahre ich noch ein Aststück von sechs Jahresringen, ein anderes, nur drei umfassend, beide noch im Zusammenhang mit einem Stück des Hauptkernes. Der Mast war der Hauptmast eines grofsen Schiffes gewesen und zeichnete sich, besonders im Innern, durch starken Kiengehalt aus.

Erfahrene Seeleute, mit denen ich über die Erscheinung sprach, theilten mir mit, dafs sie dergleichen schon öfter gesehen, aber stets bei solchen Masten, die schon im Dienst eines halben Jahrhunderts gealtert waren. Sie gaben mir die einfache Erklärung, die sich mir schon von selbst aufgedrängt hatte, dafs nämlich der Holzkern in Folge des ewigen, oft gewaltsamen Wiegens der Masten während der Stürme sich ganz allmählig und daher gleichmäfsig vom umgebenden Holz ablöse.

Mein Bruder, der Architekt Eduard Hallier, erzählte mir, dafs ähnliche Erscheinungen, aber in weit unvollkommnerem Grade, an altem Bauholz von den Zimmerleuten wahrgenommen würden; doch löste sich dabei in der Regel ein gröberer Kern mit starker Splitterung ab.

VII. *Entwicklungserscheinungen der organischen Zelle; von H. Karsten.*

Hierzu Tafel VI.

Die Physik der Entwickelung und des Lebens der Zelle ist als die Basis der gesammten Anatomie und Physiologie die nächste gemeinschaftlich zu lösende Aufgabe dieser beiden Wissenschaften.

Seit Schwann es aussprach, dafs ebenso wie die Pflanzen auch die thierischen Gewebe aus ursprünglich gleichgeformten Zellen bestehen oder entstanden seyen, stellt sich überdiefs die Aehnlichkeit der Functionen dieser Zellen im Thier- und Pflanzenkörper mehr und mehr heraus.

Eine klare Anschauung sämmtlicher physikalisch-chemischen Erscheinungen, aus denen die Lebensvorgänge zusammengesetzt sind, wird aber erst angebahnt werden durch die genaueste Kenntnifs der *Entstehung* und des *Wachsthums der Zelle.*

Die Formenelemente aus denen diejenigen Zellen bestehen, welche das organische Gewebe aufbauen, sind durch vielseitige Beobachtung erforscht worden, seitdem R. Brown [1]) auf den in vielen Zellen enthaltenen Kern aufmerksam machte und von mir nachgewiesen wurde, dafs die bisdahin für einfach gehaltene Haut der Gewebezellen aus verschiedenen in einandergeschachtelten endogenen Zellen bestehe [2]).

Das Hauptaugenmerk ist jetzt auf die physikalischen und chemischen Veränderungen dieser Formenelemente der Zelle, während ihrer Entwickelung und Vermehrung zu richten um durch das Verständnifs dieser Erscheinungen auf die Gesetze geführt zu werden, welche der Entstehung und dem Wachsthume der Organe und der Organismen zu Grunde

1) *Transactions of the Linnean Society*, 1833.

2) *De cella vitali* 1843.

liegen und in ihrer Gesammtheit die Lebenserscheinungen derselben ausmachen.

Das neueste und verbreitetste Lehrbuch über die Gewebe des menschlichen Körpers (Kölliker 1862) spricht sich über die Bedeutung der verschiedenen Formenelemente der Gewebezellen für das Bestehen und die Thätigkeit derselben dahin aus, dafs:

1) die (äufsere) Zellhülle dem flüssigen Inhalte der Zelle nur als Schutz diene (S. 39), wenn sie nicht auch in gewisser Weise an den Lebensvorgängen derselben Theil nehme, was sich durch Aenderung ihrer chemischen Beschaffenheit kund gäbe (S. 36); dafs
2) das flüssige Cytoblastema (Zellsaft) der vorzugsweise lebende Theil der Zelle sey (S. 39); dafs
3) der Zellkern die Hauptrolle bei der Zellenbildung spiele (S. 26).

Dieser letzte Satz ist in dem Sinne aufgestellt, dafs »die Lehre von einer freien Zellenbildung in einem Cytoblasteme als beseitigt betrachtet werden kann« (l. c.) S. 28); dafs Zellenbildung also stets mit Zellenvermehrung zusammenfällt, indem dieselbe überall als das Product der Theilung einer Mutterzelle vermittelst Faltenbildung und Abschnürung ihrer innern Haut (des Primordialschlauches) angesehen wird; wobei indessen Kölliker nicht unterläfst zu erinnern, dafs sich dieser (l. c. S. 29 schematisch gezeichnete) Vorgang »allerdings noch nicht mit aller wünschbaren Bestimmtheit hat beobachten lassen.«

Diese mit der herrschenden aber unbegründeten Anschauungsweise über Bildung und Thätigkeit der Pflanzenzelle harmonirenden Grundlehren der Histologie des thierischen Körpers haben sich nun auch im Pflanzenorganismus nicht mit der nothwendig zu fordernden, überzeugenden Klarheit bestätigen lassen. Vielmehr hat die Entwickelungsgeschichte folgendes gelehrt [1]):

»In den Fällen die als sichere Beweise für eine Zellen-

1) H. Karsten, *De cella vitali*, 1843 und Histologische Untersuchungen, 1862.

vermehrung durch Abschnürung angegeben wurden, bewirken Tochterzellen, welche frei im flüssigen Inhalte der Zelle entstehen, ihre Vermehrung, und durch Vergröfserung dieser Tochterzellen wird die Theilung des Lumens der Mutterzelle vermittelst Scheidewände ausgeführt.

Ferner ist die Haut der Gewebezellen nicht einfach, sondern besteht aus mehreren ineinandergeschachtelten, nicht selten durch Entfaltung einer Kernzelle von Innen heraus sich regenerirenden Zellen, deren jede selbstständig ihren eigenthümlichen Entwickelungsgang durchläuft.

Die Faltung der Häute der Zellen bewirkt in den wenigen Geweben, wo eine solche überhaupt bisher wirklich gesehen wurde, nicht eine Entstehung neuer Zellen, sondern ist nur eine die Zellenvermehrung passiv begleitende Erscheinung.

Der sogenannte Zellkern ist eine entwickelungsfähige aber häufig in der Entwickelung unterdrückte Kernzelle, *neben* oder *innerhalb* welcher, zum Zwecke der Vermehrung des betreffenden Zellenindividuums, zwei (oder mehrere)? neue Zellen (Zellkerne s. d.) auftreten können.

Neben der von Mirbel aufgestellten, von Mohl vertheidigten Ansicht eines centripetalen Scheidewand- oder Faltenwachsthumes der Zellhaut und einer dadurch verursachten Theilung des flüssigen Zelleninhaltes, dessen Oberfläche, wie Mirbel angab, dann zu einer festen Schicht der besonderen Haut des abgeschnürten Zelleninhaltes erhärte: neben dieser ersten auf unvollständigen Beobachtungen gegründeten Zellenbildungstheorie und ihr zum Theil entgegen stellte später Schleiden seine eigenthümliche Lehre über die Function der ruhenden Kernzelle, des von R. Brown zuerst bemerkten »Zellkernes« auf, der in langsam sich entwickelnden Zellen häufig vorkommt.

Vorzüglich diese von Schleiden der Kernzelle untergelegte Bedeutung hinderte den Fortschritt in der Erkenntnifs der Zellenentwickelung. Seine Anhänger lebten sich so hinein in die Ansicht, dafs die Kernzelle ein stabiles, auf den flüssigen Zellinhalt catalytisch wirkendes Bildungs-

centrum der Zelle sey, welches die ihn umgebende Flüssigkeit zu häutigem Niederschlage in seinem Umkreise erhärte; dafs selbst diejenigen, welche sich den ganzen Organismus durch Vervielfältigung der ersten frei entstandenen Eizelle nach Mirbel's Vorgange vermittelst centripetalen Faltenwachsthums ihrer Haut aufgebaut denken, diesen »Zellkern« als Ausgangspunkt bei dieser gedachten Art von Zellenvermehrung betrachten.

Ihn lassen sie vor dieser Faltung, in gleicher Weise wie die Zellhaut selbst, durch Abschnürung sich theilen und dann die Theilzellkerne durch die sich faltende und einschnürende innere Haut der Mutterzelle mit weiten Hüllen als den Häuten der neuen Zellen sich umkleiden.

Diese Vermehrungsart der *Kernzelle* (Zellkerne) findet aber ebensowenig statt, wie die durch Einschnürung bewirkte Vermehrung der *Mutterzelle.*

Die sogenannten Abschnürungen der Zellkerne gehören formell mit den sogenannten sprossenden Zellen in dieselbe Kategorie. Diese Formen werden hervorgebracht durch die überwiegende Entwickelung von Tochterzellen in langsam vegetirenden, dem Absterben entgegengehenden Mutterzellen, wodurch diese die zwischen ihnen dann einspringende Falte erhält, welche also nicht sowohl durch centripetales Wachsthum, als durch Passivität der Haut an diesen Stellen entsteht [1]).

Dafs in lebhaft vegetirenden Gewebezellen fast gesetzmäfsig ein Zellkern enthalten ist, während in absterbenden Zellen oder in solchen mit ruhender Vegetation derselbe regelmäfsig zu Grunde geht, bestätigt die Angabe der durch directe Beobachtung wahrzunehmenden Entwickelungsfähigkeit dieser Kernzelle.

Schon das beständige Fehlen der Kernzellen in den normal abgestofsenen Zellen der animalen Epidermis, des

1) Dafs gleichzeitig mit dieser Entwickelung endogener Zellen auch die Hautfalten durch centripetales Wachsthum sich vergröfsern, wurde seither durch directe Beobachtung nicht erkannt; vielmehr wurde in verschiedenen Fällen ihre spätere Resorption beobachtet.

Epitheliums, der Gewebezellen des Schwanzes der Froschlarven, der verholzten Pflanzenzellen etc. deutet auf die Unfähigkeit der ferneren Regeneration und individuellen Entwickelung dieser Zellen.

Da unter Zellkern bisher nur die ruhende Form der Kernzelle von Gewebezellen verstanden wird, so ist derselbe in vielen Fällen geleugnet worden, wo er in der That, und zwar schon in der Entfaltung begriffen, vorhanden ist; wie in den sich continuirlich regenerirenden Geweben z. B. den Muskeln, deren endogene Zellen bald als Kerne, bald als Zellen gedeutet wurden [1]).

Dafs in den Zellen, welche weder als dauernde Gewebezellen sich regeneriren, noch sich vermehren, Kernzellen stets fehlen, wird durch die Bedeutung dieser für die Zelle selbst erklärlich. Es findet diefs in denjenigen, Bläschen genannten, Zellen statt, welche nur bestimmt sind Secrete zu erzeugen und gewöhnlich mehrzählig in dem flüssigen Inhalte gewisser Gewebezellen vorkommen.

Diese innerhalb einer Gewebezelle oft in beständiger Bildung und Umbildung begriffenen Generationen von Bläschen sind die Bildner organischer Stoffe, indem sie die im Zellsafte gelöste unorganische Materie in höher und höher combinirte Verbindungen umsetzen. Durch die Assimilationsthätigkeit dieser *einfachen Zellen* entstehen die Stoffe, welche dazu dienen die noch assimilirende Haut ihrer Mutterzelle zu ernähren oder, falls diese ihren Entwickelungscyclus beendet hat, von der sich zum Assimilationsgeschäfte anschickenden, die Lebensfähigkeit der Zelle regenerirenden Kernzelle (Zellkern) verbraucht zu werden.

Auch werden diese Absonderungsstoffe, wenn die individuelle Entwickelung der Zelle endete und neben der einen, zu ihrer Regeneration bestimmten, in der Entfaltung unterdrückten Kernzelle sich zwei oder mehr neue Toch-

1) In meiner Untersuchung über die Absonderungsstoffe verschiedener Raupen (Müller's Archiv 1848) habe ich mich schon für die Erneuerung der Muskelfaser durch andauernde Neubildung endogener Zellen ausgesprochen.

terzellen bilden und auf Kosten der Mutterzelle entwickeln, für diese verwendet und falls auch eine solche Neubildung secundärer Generationen gänzlich abgeschlossen ist, werden sie durch Exosmose in andere entferntere Regionen des Organismus geführt um ähnlichen Zwecken zu dienen.

Zuweilen haben diese Secretionszellen so stark verdickte Häute (*p. e. Amylum*) oder so undurchsichtigen, festen Inhalt (Fett [1]), Kleber, Chlorophyll etc.), dafs sie lange, und zum Theil noch jetzt für feste, unorganisirte Körper galten; andere dagegen sind so dünnhäutig, dafs sie entweder gar nicht erkannt oder für Hohlräume des weniger durchsichtigen dickflüssigen Zellinhaltes gehalten wurden.

Solche Lücken in der Kenntnifs des Baues der Zelle machten die richtige Beurtheilung ihrer Functionen unmöglich, wie unter andern die vielbesprochene Erscheinung der Saftcirculation zeigt, über die noch kürzlich ein ausgezeichneter Physiologe sich aussprach, aber gleichfalls in einer Weise, die nur das Verkennen der anatomischen Beschaffenheit der betreffenden Zelle erklärlich macht.

Nachdem ich in den histologischen Untersuchungen S. 61 meine Ansicht über die allgemeine Ursache der Saftcirculation in der Zelle dargelegt habe, werde ich hier die Structur des Urtica-Haares beschreiben, welche die wunderbar scheinenden Saftströme seiner grofsen Zellhöhle aufklärt.

In Fig. 1 und 2 ist eine der grofsen, mit gekrümmter abgerundeter Spitze versehenen Borsten von *Urtica urens*

1) Das Fett ist nicht unmittelbarer Inhalt der Gewebezellen sondern, ähnlich den Milchkügelchen, innerhalb dieser in besonderen Bläschen gebildet und enthalten. So lange sich die Histologen nicht dazu verstehen den von mir schon 1843 klar und bestimmt ausgesprochenen Unterschied zwischen Secretions- und Gewebezellen ihrer Zellenklassification zu Grunde zu legen, wird dieselbe stets verworren, für den Anfänger unverständlich und für die Physiologie unzureichend bleiben. Die Gewebezellen sind fähig sich selbst zu regeneriren und auch sich zu vermehren, den nur ein bestimmtes Secret bildenden Zellen geht diese Fähigkeit ab; daher erstere in einer gewissen Entwickelungsperiode jüngere Zellengenerationen (*Kernzelle* sogenannter Zellkern) einschliefsen, letztere ganz in der Regel dergleichen entbehren.

abgebildet. Das untere abgerundete Ende der grofsen Haarzelle, die *bei schwacher Vergröfserung* mit einer farblosen, etwas trüben Flüssigkeit angefüllt scheint, ist von einer Epidermialzellenschicht umgeben, die dasselbe flüchtigen Blicken wohl entziehen kann.

An der Wandung (Fig. 1) oder in der Mittellinie (Fig. 2)[1]) des aus dem becherförmigen Basalgewebe frei hervorragenden Theiles der Borstenzelle ist eine grofse mit eiweifsähnlichem Stoffe und einem Kernbläschen angefüllte Kernzelle sichtbar, wenn nicht dieselbe, was an ausgewachsenen Borsten häufiger der Fall zu sein scheint, in dem verhüllten Grunde der Zelle verborgen ist.

Mit etwas stärkerer Vergröfserung sieht man bald, dafs dieser Zellkern der Mittelpunkt von Strömen einer feinkörnigen trüben Flüssigkeit ist, die sich auch mehr oder minder vollständig an der Innenwand der dickwandigen Borstenzelle ausbreitet. Bei einiger Aufmerksamkeit erkennt man auch, dafs die Ströme, die das Innere der Zelle durchkreuzen, nicht alle fadenförmig sind, wie es auf den ersten Anblick scheint, wenigstens nicht beständig fadenförmig bleiben, sondern zum Theil eine zusammenhängende Fläche bilden, eine dünne Flüssigkeitsschicht, die hie und dort, besonders in dem unteren Theile des Haares, zu einem dickeren, gewöhnlich rascher fliefsenden Faden sich ansammelt. Auch ist der fadenförmige Strom ebenso wenig als der flächenförmige immer constant; bald fliefst er rascher bald langsamer, bald häuft sich die zähe scheinende körnige Flüssigkeit an einer Stelle, bald reifst sie von dem im Laufe gehemmten nachfolgenden Theile ab und dieser ändert etwas seine Richtung. Ueberhaupt tritt ein rasches Strömen der Flüssigkeit erst ein, nachdem das Haar einige Zeit, etwa 2 bis 3 Minuten, auf dem Objectträger in Was-

1) Durch Aenderung der Focaldistanz der Objectivlinsen überzeugte ich mich, dafs in diesem Falle die Kernzelle nicht der hinteren oder vorderen Wandung anlag, sondern in der Mittellinie sich befand; gewöhnlich wird sie an Plasmafäden aufgehangen beschrieben. Die Zeichnung Fig. 2 ist bei mittlerer Einstellung des Haares entworfen.

ser gelegen und höchst wahrscheinlich die Diffusion des Wassers begonnen hatte. Die Strömung des Saftes erhielt sich dann mehrere Stunden, bis sie endlich, nach und nach schwächer werdend, gänzlich erlosch, indem auch die Fäden der trüben Flüssigkeit undeutlich wurden und augenscheinlich sich in dem Innenraume der Zelle ergossen hatten.

Die centrale Kernzelle sank während dieser Erscheinungen gewöhnlich etwas tiefer hinab und auch die wandständige Kernzelle liefs öfter eine geringe Ortsveränderung bemerken.

Der gröfste Theil des oberen Endes der Zelle wird meistens nur durch eine einzige, schräg stehende Schicht von strömender Flüssigkeit in zwei längere — ihr unterer Theil durch kürzere Schichten in mehrere rundliche, helle Räume gesondert. In den Zwischenräumen, welche durch die aneinandergrenzenden Kanten dreier dieser hellen Räume gebildet werden, sowie auch in dem von zwei an der Wandung der Haarzelle nebeneinanderliegenden Kanten begrenzten Kanälen, fliefsen die meist dickeren, fadenförmigen, leichter ins Auge fallenden, rascher strömenden Fäden.

Durch diese Verhältnisse überzeugt man sich, dafs der Innenraum der dickwandigen grofsen Haarzelle in Hohlräume abgetheilt ist, welche mit einer wasserhellen gleichförmigen Flüssigkeit erfüllt sind: Räume, welche ihre Form sehr allmählich etwas ändern[1]) und welche von einander und von der Aufsenwand mehr oder minder vollständig vermittelst eines Systems von Schleimströmen getrennt sind.

Auch finden sich im Innern der Haarzelle zwischen den mit gleichförmiger wässeriger Flüssigkeit erfüllten Räumen Stellen, welche frei von jener trüben beweglichen Flüssigkeit sind, oder es entstehen solche unter dem Auge des Beobachters durch das beschriebene Abreifsen des strömenden Saftes. An solchen Stellen sind dann die gröfseren hellen Räume durch sehr zarte, scharf conturirte Flächen

1) Mohl erkannte die allmähliche Entwickelung dieser Hohlräume in dem Zellsaft (bot. Zeit. 1846, S. 77), denen er indessen auch noch in seiner »Vegetab. Zelle 1851 S. 202« eine häutige Umhüllung abspricht.

oder Kanten gesondert. Alle diese Erscheinungen sprechen dafür, dafs die Haarzellen von *Urtica urens*, ebenso wie viele parenchymatische Pflanzenzellen in einem gewissen Entwickelungsstadium mit einem Gewebe von theils kernlosen Zellen (Secretionszellen *de cella vitali* pag. 71) angefüllt ist, die nicht durch einen festen, sondern durch einen flüssigen Zwischenzellstoff von einander getrennt sind [1]). Derselbe diffundirt, wenn die Zelle von Wasser benetzt wird, mit dem durch Imbibition bis zur innern Oberfläche der Zellwand eingedrungenen Wasser und darauf mit dem entfernteren, dem Centrum der Zelle näheren Inhalte. Dadurch können zum Theil schon die unter diesen Verhältnissen stundenlang zu beobachtenden Strömungen hervorgerufen werden, bis endlich die zarten, diosmotisch und ohne Zweifel auch assimilirend thätigen Häute des endogenen Zellgewebes von dem übermäfsigen Andrange des Wassers zerstört werden.

An diesem Objecte möchte demnach der Physiologe seiner Aufgabe: *die Lebenserscheinungen des Organismus aus dessen Structur und aus den in ihm vorgehenden physikalischen und chemischen Veränderungen zu erklären*, genügen können, ohne genöthigt zu seyn, zu einer noch nicht auf diese Factoren zurückgeführten Contractilität Zuflucht zu nehmen. Die Rotation des Zellsaftes stellt sich dar als einfache Diffusionserscheinung [3]) seiner einerseits durch En-

1) Dafs die in *Caulerpa* und in dem Embryonalsacke von *Pedicularis* vorkommenden sogenannten Zellstoffbalken nicht, wie Schacht glaubt, erhärteter Zellsaft, sondern die sich berührenden Kanten der Häute endogener Zellen sind, beweist die Entwickelungsgeschichte derselben.

2) Es giebt dieses Kreisen des Saftes der Zelle das einfachste Bild der in den Zwischenzellräumen mancher Pflanzengewebe und in dem Körper der einfachsten Thiere frei sich bewegenden Nahrungsflüssigkeit, welche Bewegung bei letzteren schon durch Contractionen angränzender Organe unterstützt, sowie in vollkommneren Thieren durch einen eigenen contractilen Muskelapparat lebhafter unterhalten wird, bis endlich in den vollkommensten Thieren ein vollkommenes, geschlossenes Gefäfssystem statt des einfachen offenen Muskelrohrs auftritt.

3) Dafs die Diffusion zweier Flüssigkeiten lebhafte Bewegung, auch der

dosmose, andererseits durch die Assimilationsthätigkeit der angrenzenden Zellhäute, in fortwährender Mischungsänderung befindlichen Portionen.

Brücke's [1]) interessante Versuche beweisen, dafs, ebenso wie der Blitz die kräftige Eiche zersplittert, ein etwas stärkerer elektrischer Strom die in dem *Urtica*-Haar enthaltenen zarten Zellen augenblicklich zertrümmert, wodurch dann die anziehende Erscheinung des strömenden Zellsaftes beendigt wird.

Ist der Basaltheil der Haarzelle durch einen scharfen Schnitt seiner Oberhaut beraubt und geöffnet, so quillt im Wasser eine oder die andere der zartwandigen Zellen, welche diesen Theil erfüllen, hervor, während sich aus der leerwerdenden Spitze die übrigen, die Lücke ausfüllend, herabsenken.

Die hervorgequollenen Zellen haben häufig (wie Fig. 3 Taf. VI) einen zelligen Inhalt, den die in der nakten Spitze enthaltenen nicht erkennen lassen; sie gehören also in die Kategorie der eigentlichen Gewebezellen.

Der Umstand, dafs die Haut wirklicher Gewebezellen (vorzüglich bei den niederen thierischen Organisationen) häufig ebenso zartwandig ist wie diese, die Nesselhaarzelle anfüllenden Zellen: sowie, dafs sie an anderen (vorzugsweise in einfachen Pflanzen) so dickwandig, gallertartig und durchscheinend ist, dafs ihre Conturen schwierig zu erkennen sind, hat neuerdings wiederholentlich die Vorstellung veranlafst, es gäbe nackte, hautlose Zellen, die etwa nur einfache Schleimkügelchen seien [2]).

In meinen oben erwähnten histologischen Untersuchungen habe ich gleichfalls verschiedene Fälle besprochen, in denen scheinbar mangelnde Zellhäute, trotz ihrer grofsen Zartheit, mit Sicherheit erkannt werden konnten.

Von besonderem Interesse sind in dieser Beziehung die

in ihnen enthaltenen festen Körperchen veranlassen kann, sieht man, wenn Wasser und Spiritus sich auf dem Objectträger mischen.

1) Sitzungsberichte der Wiener Acad. der Wissensch. 1862.

2) M. Schulze: Müller's Archiv 1862 S. 1.

Conferven, die ein sehr geeignetes Material für Untersuchungen über die Structur und Entwickelung der Zelle geben, da sie mit dem Mikroskop zum Theil während ihres Wachsthums beobachtet werden können, was bei zusammengesetzten Pflanzen und bei Thieren natürlich nicht möglich ist.

Freilich sind auch bei vielen Arten dieser Pflanzen die Gewebezellen in den jüngeren Entwickelungszuständen so sehr zart und durchsichtig, dafs sie deshalb nur bei aufmerksamer Beobachtung der Veränderungen in Form und Lage des übrigen festen Zelleninhaltes erkannt werden können. Zugleich ermöglicht sich der Beobachter ein rascheres Verständnifs der Entstehung und des Wachsthums der Zellen durch vergleichende Untersuchung ihrer Entwickelung unter verschiedenen Ernährungsbedingungen: Versuche und Beobachtungen, die auch dem Systematiker unentbehrlich sein werden; denn ein Wechsel der Ernährungsverhältnisse ändert nicht allein die Wachsthumserscheinungen der Zellen, sondern auch oft die jetzt noch für specifisch gehaltene Form dieser Algen selber.

Die Cultur von *Spirogyren* überzeugte mich, dafs diese Pflanzen mit organischen Stickstoffverbindungen gedüngt vorwiegend neue Zellen entwickeln. Mangelt dagegen diese Nahrung, so wachsen vorwiegend ihre schon entfalteten Zellhäute [1]).

1) Auf alle Confervaceen wirkte aber diese Nahrung organischer Stickstoffverbindungen nicht in gleicher Weise; auch in verschiedenen Entwickelungsstufen verhalten sich einige verschieden z. B. die *Oedogonien*, die ihn in der Jugend verlangen, während er ihnen im erwachsenen Zustande leicht schädlich wird. Die mit solchen Substanzen ernährten *Cladophoren* vermehren nicht sichtlich ihre Gliedzellen, wohl aber vermehren sich im Zelleninhalte die farblosen, gallertähnlichen, durch Iod auch nach vorgängiger Behandlung mit Chlorcalcium nur schwach gelbgefärbten Bläschen, während das Chlorophyll sich verringert. Die Häute der secundären Zellen verdicken sich stärker und werden stark lichtbrechend. Zwischen sämmtlichen Häuten sammelt sich, vorzugsweise an den Enden der Zellen im Umkreise der Scheidewand, ein ähnlicher farbloser Stoff. Diese Zellenden schwellen kuglig an und zeigen dann im polarisirten Lichte das dunkle Kreuz. Die Hüllhaut tritt oberhalb der

Dieser Wahrnehmung zufolge scheint ein Mangel an solchen organischen Nahrungsstoffen das centripetale Faltenwachsthum der Zellwand der *Spirogyren* zu veranlassen, welches bei normalem Ernährungsverhältnisse nicht auftritt.

Dafs andererseits bei erhöhtem Zuflusse von organischen Stickstoffverbindungen das Wachsthum der Zellhäute im Verhältnisse zur Bildung und Entfaltung neuer Zellen zurückbleibt, davon überzeugt die Cultur von solchen *Spirogyra*-Arten (z. B. *Sp. Hornschuchii*), deren Scheidewände unter normalen Entwickelungsverhältnissen sogleich nach ihrer Entstehung in Kreisfalten von bestimmter Gröfse auswachsen, und deren Gewebezellen (Gliedzellen) erst dann wieder neue Zellen in sich entstehen lassen, nachdem diese scheidewandständigen Kreisfalten (Taf. VI Fig. 4*a*) ihre normale Gröfse erreicht haben.

Die *Sp. Hornschuchii*, welche in oben angeführter Weise gedüngt war, hatte häufig drei, ja zuweilen selbst vier oder fünf Scheidewände *ohne jene Kreisfalten* an demselben Individuum, als Zeichen, dafs die Verdickung und fernere Entfaltung der Häute durch eine vermehrte Zellenentwickelung überflügelt worden war.

Die beschleunigte Bildung und Entwickelung neuer Gliedzellen war von einer bedeutenden Vermehrung der Chlorophyllschläuche begleitet. Die Windungen der Schläuche, deren Entfernung von einander im normalen Zustande etwa ihrer doppelten Breite gleichkommt, berühren sich nicht selten in der Mitte und an den Enden der Gliedzellen, ja ihre Ränder, — zuweilen sogar die Schläuche in ihrer ganzen Breite — decken sich selbst an diesen Orten, weil sie sich

Scheidewand stark hervor, wächst kuglig blasig aus, wie es Fig. 17 darstellt, auf den ersten Anblick Parasiten ähnlich; ja es scheint selbst in ihrem Inhalte von neuem eine Zellenbildung zu beginnen. Durch die grofse Menge gallertartigen Zwischenzellstoffs werden die scheidewandbildenden Zellen auseinandergedrängt und die kuglig angeschwollenen Enden liegen zum Theil so locker in der hier vergröfserten Hüllhaut, dafs die untere, geradeaus wachsend, die obere Gliedzelle zur Seite drängt.

im Vergleiche mit der Ausdehnung der Zelle unverhältnifsmäfsig verlängerten (Taf. VI Fig. 7 und 8).

In den Fällen, wo die Chlorophyllschläuche nicht diefs Uebermafs ihrer gewöhnlichen Länge erreichten, wurde wenigstens ihre Vermehrung dadurch angedeutet, dafs in der Mitte der Zelle, über der sehr zarten Kernzelle, eine von der aufsteigenden Richtung abweichende horizontale Schlinge des Chlorophyllschlauches sich bildete (Fig. 4). Letzterer verliert mit der beginnenden Entwickelung neuer Gliedzellen seine nach aufsen concave Rinnenform, indem er von den Enden der Zelle her sich platt an ihre Wandungen anlegt, angedrückt an dieselben, wie es scheint und wie der weitere Verlauf der Entwickelung der Zelle es ergiebt, durch die in der Mittellinie der Zelle, von deren Enden nach ihrer Mitte hin sich ausdehnenden Tochterzellen. Diese sind jetzt so zartwandig, dafs sie unmittelbar nicht sichtbar sind und nur durch die Veränderung in der Lage des Chlorophyllschlauches und nach Einwirkung diosmotischer Flüssigkeiten erkannt werden können. Auch auf die centralen, der Kernzelle sich nähernden Enden dieser beiden anderen Zellen senkt sich der Chlorophyllschlauch herab (Taf. VI Fig. 9 und 10).

Je nachdem von jetzt an die Vergröfserung der Kernzelle, die Resorption des Chlorophylls, oder die Vergröfserung der Tochterzellen vorherrscht, ändern sich die weiteren Erscheinungen.

Innerhalb der Kernzelle entstanden inzwischen zwei neue Zellen, und zwar nicht etwa durch Ein- und Abschnürung ihrer Membran, sondern durch Neubildung in ihrem flüssigen Inhalte, während deren Kernbläschen resorbirt wird; Vorgänge von denen man sich noch leichter an den gröfseren Arten dieser Gattung überzeugt (Histolog. Untersuchungen Fig. 83 bis 85).

Die Kernzelle der *Sp. Hornschuchii* und der verwandten Arten ist so zart und durchsichtig, dafs sie meist nur nach Anwendung von Iod mit Deutlichkeit hervortritt (Fig. 5). Ebenso erscheinen auch dann erst die beiden in ihr ent-

standenen Tochterzellen [1]) (Fig. 6), mithin eignet sich diese Pflanzenart nicht für das Studium dieses Formenelements der Gliedzellen.

Die Vergröfserung der in der Kernzelle enthaltenen Tochterzellen zu neuen Gliedzellen, die an anderen *Spirogyren* beobachtet wurde (a. a. O. S. 58 und 62), scheint an der *Sp. Hornschuchii* überhaupt nicht stattzufinden. Hier werden nur die *Tochterzellen der secundären Zelle* [2]) zu neuen Gliedzellen, während die zwischen den scheidewandbildenden jungen Gliedzellen eingeschlossenen Tochterzellen der tertiären Zelle (des Zellkerns), zu den kleinen Kreisfalten an der Scheidewand hervorwachsen.

Auf diese Ansicht über die Entstehung der napfförmigen Scheidewandkreisfalten (welche ich zuerst in Wiegmann's Archiv 1843 aussprach) führten mich Entwickelungszustände, wie der Fig. 11 gezeichnete, welche, wenn auch selten, dennoch zuweilen, besonders an cultivirten Pflanzen, beobachtet wurden.

Es ragte hier der mittlere Theil der Scheidewand in vollkommen halbkugliger Form, an Stelle der beiden Kreis-

1) Unter *Tochterzellen* sind die die mütterlichen Gewebezellen vermehrenden neuen endogenen *Zellensysteme* zu verstehen, deren jedes, ebenso wie die Mutterzelle aus mehreren einzelnen endogenen *primären*, *secundären*, *tertiären etc. Zellen* zusammengesetzt ist. Wenn es gelänge alle verschiedenen, aufeinanderfolgenden und auseinander sich entwickelnden Zellensysteme, von der Eizelle bis zum vollständig entwickelten Organismus zu beobachten und zu registriren: so würde man diese verschiedenen Generationen am einfachsten als Zellen ersten, zweiten, dritten u. s. f. Grades bezeichnen können.

2) Die Bezeichnung primäre, secundäre, tertiäre Zelle bezieht sich auf den gegenwärtigen Zustand der Zelle, denn die im genetischen Sinne primäre Zelle, die *eigentliche Primordialzelle* des Zellsystemes ist vielleicht zu dieser Zeit schon wieder resorbirt und gar nicht mehr vorhanden. Die innerste, entwickelte aber noch nicht verdickte Zellhaut als die einzig assimilirende des Zellsystems zu betrachten, d. h als diejenige, von deren Oberfläche die übrigen schon verdickten Häute ausgesondert worden seien und sie in diesem Sinne *Primordialschlauch* zu nennen, wird durch die Entwickelungsgeschichte als unpassend zurückgewiesen.

falten, über ihre Fläche hervor; überdiefs wurden alle Zwischenformen bis zu der gewöhnlichen Erscheinung beobachtet, die in einem allmählichen Hervorwachsen dieser Falten in vollkommener Cylinderform besteht.

Auch das Herabsenken des Chlorophyllschlauches auf die Kernzelle ist bei normalem Ernährungs- und Entwickelungsgange kaum zu beobachten; es hängt diefs wahrscheinlich mit der vermehrten Chlorophyllbildung zusammen.

Nicht selten scheint bei dieser, wie angegeben cultivirten *Spirogyra*, der Fall einzutreten, dafs sich in einer Gliedzelle drei Tochterzellen gleichzeitig entwickeln.

An den sich vermehrenden Gliedzellen der *Sp. nitida* überzeugt man sich am zweifellosesten, dafs die neue Scheidewand nicht durch eine Falte der Mutterzellhaut erzeugt wird; denn die hier mehrzählig vorhandenen Chlorophyllschläuche bedecken, anfangs noch vollständig zusammenhängend, die durch Berührung der endogenen Zellen entstandene Scheidewand (Fig. 13).

In Fig. 15 ist eine Zelle der *Sp. orthospira* gezeichnet, in der die beiden Tochterzellen a, $a_{\prime}$ — bedeckt von schmächtigen Chlorophyllschläuchen innerhalb der secundären Zelle b, welche durch Diosmose vermittelst verdünnter Chlorcalciumlösung behutsam von der primären Zelle abgetrennt wurde — zu einer neuen Scheidewand sich aneinanderlegten und die Kernzelle zwischen sich einschlossen. Faltenbildung der secundären Zelle (Primordialschlauch s. d.) ist augenscheinlich nicht die Ursache der schon vorhandenen, wenn auch in Bezug auf die Mutterzelle noch unvollkommenen Scheidewand.

Fig. 16 stellt den folgenden Entwickelungszustand einer (hier des Raumes halber unmittelbar darunter gestellten) Gliedzelle desselben Individuums dar, in welchem weder die beiden Tochterzellen, noch die secundäre Zelle, durch dasselbe Reagens von der Haut der Mutterzelle getrennt werden konnten; wohl aber trennten sich die secundären Zellen der Tochterzellen von den Häuten ihrer primären

Zellen[1]). Diese letzteren bildeten die noch aufserordentlich zarte Scheidewand, welche das Lumen der Mutterzelle in zwei Räume theilt. Die Absonderungsstoffe (Chlorophyll, Amylum etc.) sind in diesem Zustande schon in den secundären Zellen der Tochterzellen enthalten, während sie in dem Fig. 15 gezeichneten Zustande noch in der secundären Zelle der Mutterzelle befindlich waren.

Der Resorptionsprocefs der in der Mutterzelle enthaltenen Chlorophyllschläuche und ihre Neubildung in den Tochterzellen konnte bei dieser Pflanzengattung noch nicht in seinen Einzelheiten beobachtet werden, wie es von den Absonderungsstoffen des *Oedogonium*, nach der Entstehung neuer Gliedzellen geschah (Histol. Unters. S. 14).

Mit diesen auf diese normale Weise entstandenen, anfangs aufserordentlich zarten Scheidewänden können die centripetalen Kreisfalten, welche die Zellhäute hungernder Conferven, vorzüglich *Cladophoren* und *Spirogyren*, nicht selten entwickeln, kaum verwechselt werden, da sie viel dicker sind und ihr centraler Saum stets abgerundet ist,

1) Die Gründe, weshalb ich diese scheidewandbildenden äufseren Häute nicht für äufsere Verdickungsschichten, sondern für die Specialmutterzellen der Tochterzellen, für die Häute der zuerstentstandenen (primären) Zellen der neuen Gliedzellen halte, habe ich in den öfter citirten Untersuchungen S. 19, 34, 77 erörtert. Zugleich habe ich dort darauf hingewiesen, dafs möglicherweise unter ähnlichen Verhältnissen, wie in diesem speciellen Falle, die äufsere Membran eine durch Intussusception erzeugte Anwachsschicht (nicht zu verwechseln mit Aussonderungsschicht) sey. Da die Beobachtung hierüber noch nicht für alle Fälle so genügende Anhaltspunkte gewährt, dafs man sich mit Bestimmtheit entscheiden könnte, halte ich es für nothwendig bei Beurtheilung der Natur solcher Membranen, ob selbstständige Zellhäute oder nur Verdickungsschichten einer solchen, durch die Analogie sich leiten zu lassen. Jedenfalls ist es nicht gerechtfertigt, dort, wo zwei in einander eingeschachtelte Membranen als differente Schichten ein und derselben Zellhaut erkannt werden, die eine als Product der andern anzusehen und etwa anzunehmen, dafs die innere die ältere sey, um die sich die äufsere abgesondert habe. Die Innere in diesem Sinne mit dem heutigen Histologen, nach Mohl's Vorgange, Primordialschlauch zu nennen ist daher unthunlich.

wie es die Fig. 12 und 14 darstellen. Hier war die von der verdickten Haut der primären Zelle durch Diosmose abgetrennte Haut der secundären Zelle an der gefalteten Stelle *x*, welche während der Einwirkung des Reagens aus seiner Lage verrückt war, frei von Chlorophyll. Dieser stickstoffhaltige Absonderungsstoff hatte sich bei dem Mangel an geeigneter Nahrungsflüssigkeit nicht gleichmäfsig mit der wachsenden Zellhaut vermehren können, war vielleicht selbst, in Ermangelung anderer, von aufsen kommender, stickstoffhaltiger Nahrungsstoffe, von der in der Falte kräftiger assimilirenden Membran resorbirt worden.

An *Sp. nitida* habe ich solche Kreisfalten 14 Tage lang beobachtet, ohne eine bemerkbare Vergröfserung erkennen zu können [1]), und ich kann um so weniger glauben, dafs durch diese Faltenentwickelung Scheidewände und Zellen entstehen, als ich an der *Cladophora glomerata* gleiche Kreisfalten über drei Monate lang beobachtete, ohne eine Veränderung der mittleren Faltenöffnung wahrzunehmen.

Vielmehr habe ich nicht nur auch bei der *Cladophora*

1) Bei diesen Beobachtungen nahm ich eine Drehung der *Spirogyra* wahr, die mit ihrem Wachsthume zusammenzuhängen schien; denn da der Faden gekrümmt war, konnte er mechanisch, etwa durch das hinzugefügte Wasser, nicht gewälzt werden. Krümmungen der Spirogyren und zwar eigenthümlich spiralige, die ich nicht gesehen habe, beschreibt Meyen (Linea II. S. 419) und scheint Mohl (Die vegetab. Zelle S. 294) zu bestätigen. Die, wenn Wachsthumsphänomen, an sich sehr interessante Drehung ist bei den besprochenen Beobachtungen um so beachtenswerther als sie zu groben Täuschungen hinsichts der Vergröfserung einer Kreisfalte Veranlassung geben kann; wenn diese nämlich wie in Fig. 12 von ungleicher Breite ist und die Drehung linkswendig (im Sinne Linne's) stattfindet, wie sie in der That stattfand, so sieht man die breite Seite der Falte immer mehr nach *a* übergreifen und kann glauben sie wachse. Auch erkennt man an dem horizontal liegenden Faden, wenn die Falte die ganze Oberseite der Gliedzelle einnimmt, selbst durch Einstellung des Focus, nur schwierig den Irrthum. Nach einigen Tagen jedoch sieht man bei *b* die schmale Seite der Falte wieder hervortreten und erkennt nach einiger Zeit, dafs die Falte inzwischen unverändert blieb.

die neuen Gliedzellen in gewissen aufsergewöhnlichen Fällen dadurch sich gestalten sehen, dafs zwei freie endogene Zellen sich in den Raum der Mutterzelle theilten (wie bei den Korkzellen, der *Spirogyra* und dem *Oedogonium*, Hist. Unters. Fig. 21 bis 29): sondern an dieser Pflanze selbst beobachtet, dafs diese zwischen zwei Tochterzellen eingeklemmten, dicken gefalteten Häute nach und nach dünner, scheinbar gänzlich resorbirt werden. Auch an der *Spirogyra* habe ich die Haut der secundären Mutterzelle, welche sich mit den ihr anliegenden Chlorophyllschläuchen auf die einander sich nähernden Enden zweier langsam wachsender Gliedzellen herabsenkte und dann als Falte in die entstehende Scheidewand eingeschlossen wurde, alsbald resorbirt werden sehen (Histolog. Unters. S. 63).

Nach Analogie dieser Vorgänge darf man wohl annehmen, dafs auch die in Fig. 12 und 14 gezeichneten Falten von den benachbarten Zellen resorbirt werden, falls diese letzteren überhaupt wieder zu einer kräftigen und normalen Assimilationsthätigkeit gelangen, was höchst wahrscheinlich in den noch nicht zu weit vorgeschrittenen *Atrophien* durch vorsichtiges Darreichen von organischen Nahrungsstoffen zu bewirken seyn möchte.

Fig. 19 stellt einen von mir an *Cladophora glomerata* beobachteten Fall dar, wo eine der beiden Tochterzellen, während der Resorption der Absonderungsstoffe durch die Falte hindurch wuchs an der andern Seite derselben, sich an die Schwesterzelle anlegte, wodurch die neue Scheidewand entstand.

An derselben Pflanze (Fig. 18) bildete eine dicke Falte die Grenze der beiden neuen Tochterzellen, deren Berührung sie verhinderte. In dem mittleren Raume der Falte blieb ein grofses, einem *Amylum*bläschen ähnliches Kügelchen, ohne von den Tochterzellen, die es nicht berührten, resorbirt zu werden. Wie es scheint, hinderte hier die sehr dicke Kreisfalte der Mutterzellhaut die Entstehung einer Scheidewand durch die Tochterzellen.

So dürfte auch denjenigen, der etwa eine Berufung auf

die Analogie, selbst mit verwandten Pflanzen [1]), nicht für zulässig hält, eine sorgsame Beobachtung der *Cladophoren* überzeugen, dafs auch bei dieser Pflanze, deren endogene Zellenentwickelung in der That oft schwierig zu erkennen ist, eine solche stattfindet: während die Mehrzahl der Naturforscher wohl ohnediefs das Durchgreifende des Gesetzes der Analogie anerkennt und nicht voraussetzt, dafs die Natur bei dem einfachsten Organisationsprocesse gänzlich verschiedene Wege betritt.

Die Urform, welche die als specifisch eigenthümlich ausgeschiedene, organisationsfähige Materie annimmt, ist das Bläschen, die Zelle, unzertrennlich bestehend aus *Haut* und *Inhalt*.

Jedes dieser beiden, in innigster Wechselwirkung fortbestehenden Bestandtheile des Elementarorgans ist fähig, mit Hülfe der physikalisch-chemischen Kräfte, denen es seine Entstehung verdankt, sich ferner zu entwickeln.

Die *Membran* der Zelle vergröfsert sich, und zwar nicht in passiver Ausdehnung als Folge von Endosmose des flüssigen Inhalts: sie selbst ist vielmehr in fortdauerndem, wenn auch zum Theil fast unmerklichem Wechsel der Menge und Beschaffenheit des sie zusammensetzenden Stoffes begriffen, indem sie eigenthümliche, höchstwahrscheinlich von der Natur dieses Stoffes abhängige Formen annimmt (wie zum Theil die obigen und viele andere früher von mir mitgetheilte Beobachtungen beweisen).

Gleich der Haut hat auch der *flüssige Inhalt* einer je-

1) Beim *Oedogonium* sieht man auf dem Objectträger des Mikroskopes die jungen Tochterzellen sich vergröfsern, sich endlich, indem sie die Mutterzelle anfüllen, berühren und durch gegenseitige Abplattung die Scheidewand entstehen. Der ganze Vorgang dauert hier wenige Minuten. In ähnlicher Weise wurde das vollständige Zusammenrücken zweier endogenen Zellen der *Sp. orthospira* zu einer Scheidewand während des Zeitraumes von zwei Stunden ausgeführt, in Zuständen dem Fig. 15 dargestellten ähnlich. Es waren aber nicht allein die Chlorophyllschläuche, sondern auch die Haut der secundären Zelle faltenbildend zwischen die Tochterzellen herabgesenkt, wobei diese Falte mit dem anliegenden Chlorophyll in die Scheidewand eingeschlossen wurde.

den Zelle dieser ineinandergeschachteten Systeme eine eigene Entwickelungsfähigkeit. Während *die Zellhaut* durch ihre Vergröfserung und meist schichtige Verdickung dieselbe zu erkennen giebt, thut diefs *der flüssige Inhalt* durch die in ihm entstehenden vergänglichen (Absonderungsstoffe erzeugenden) *Secretionszellen.*

Sowohl durch die Assimilationsfähigkeit der Membran werden fortwährend andere höher combinirte Verbindungen erzeugt, deren lösliche Endproducte in der allgemeinen Nahrungsflüssigkeit aufgenommen werden: als auch durch die in dem flüssigen Inhalte der Gewebezellen in einer gewissen Entwickelungsperiode regelmäfsig auftretenden (S. 323 erwähnten) Secretionszellen [1]).

Die neben diesen vergänglichen Secretionszellen zum Ersatze der primären Zelle und zur Erhaltung des Zellindividuums in dem Zellsafte entstehende secundäre, tertiäre und folgende Generation entsteht und entfaltet sich auf Kosten der resorbirt werdenden Absonderungsstoffe.

Dieser Gestaltungsprocefs im Innern der Zelle beschränkt sich unter bestimmten Ernährungsbedingungen nicht auf die *Regeneration des Zellindividuums,* sondern es entstehen aus dem, an bildsamer Materie reicheren Zellinhalte, gleichzeitig auf einmal mehrere neue Zellen von der Natur der sich reproducirenden Mutterzelle, zum Zweck *der Vermehrung der Gewebezellen.*

Bei diesem complicirten Bau der Gewebezellen, welche die entwickelten Organismen zusammensetzen, ist es völlig

1) Schwann (Mikroskop. Untersuch. 1839 S. 44) nahm, als Anhänger der Schleiden'schen Ansicht über die Natur der Kernzelle, Anstand kernlose zellenähnliche Gebilde für wirkliche organisirte Zellen zu halten, indem er sagt: »hat eine Kugel keinen Kern, auch nicht in ihrer frühsten Jugend, so ist sie keine Zelle, es ist wenigstens zweifelhaft.« Vollkommen richtig ist Letzteres, nur bedingt richtig Ersteres; denn jede Zelle hat in ihrem jüngsten Zustande keinen Kern, sobald sie aber eine Kernzelle erhält, documentirt sie sich als entwicklungsfähige Zelle, und die beständig kernlosen Zellen können nur durch ihre Entwickelungsfähigkeit als organisirte Körper erkannt und von ähnlichen unorganisirten Gebilden unterschieden werden.

ungerechtfertigt, von einzelligen Thieren und Pflanzen zu reden[1]).

Ebensowenig sind hautlose Zellen denkbar; dergleichen Körper würde man, nach unserem Sprachgebrauche, Tropfen oder Körner zu nennen haben.

VIII. *Ueber die Zusammensetzung der in der Natur vorkommenden niobhaltigen Mineralien; von H. Rose.*

Die Verbindungen, in denen Niob enthalten ist, finden sich in gröfserer Menge in der Natur, zeigen eine gröfsere Mannigfaltigkeit in der Zusammensetzung und sind verbreiteter als die, welche Tantal enthalten. Während die tantalhaltigen Mineralien mit Sicherheit nur in dem scandinavischen Gebirge und bei Limoges in Frankreich gefunden worden sind, kommen niobhaltige Verbindungen nicht nur im scandinavischen Gebirge, und hier besonders in Norwegen und weniger in Finnland vor, sondern auch in Sibirien, in dem nördlichen Theile der vereinigten Staaten in Nordamerika, in Grönland, zu Bodenmais und zu Tirschenreuth in Baiern, sowie auch bei Limoges in Frankreich. Während man ferner das Tantal wesentlich nur in zwei Mineralien gefunden hat, in den Tantaliten und in den Yttrotantaliten, kommt das Niob als wesentlicher Bestandtheil in vielen Verbindungen in der Natur vor. Es findet sich im Columbit, im Samarskit, im Fergusonit, im Tyrit, im Pyrochlor, im Euxenit, im Aeschynit und im Wöhlerit. Die

1) Auch die einfachsten Gewächse *Protococcus Ag. Haematococcus Ag. Chlorococcus Grev. etc.* zeigen sich in ihrem entwickelten Zustande bei genauer Beobachtung aus einer Anzahl von Zellen zusammengesetzt.

metallische Säure, welche in diesen Mineralien enthalten ist, ist die Unterniobsäure. Bis jetzt ist noch nicht mit Sicherheit die Niobsäure in Mineralien gefunden worden.

Mehrere der niobhaltigen Mineralien sind in meinem Laboratorium untersucht worden, einige derselben schon vor sehr langer Zeit, andere erst später. Die Eigenschaften der Unterniobsäure und die ihrer Verbindungen sind während dessen immer genauer bekannt geworden, und diese mehr gründliche Kenntnifs mufste auf den Gang der Untersuchung, der bei der Analyse der niobhaltigen Mineralien befolgt wurde, Einflufs haben. Die in älterer Zeit angestellten Analysen sind daher mit kleinen Fehlern behaftet, die bei den späteren vermieden worden sind; dieselben sind indessen meistentheils von geringer Bedeutung und konnten kein Grund seyn, die Analysen zu wiederholen, was auch oft bei der Seltenheit einiger Mineralien nicht möglich gewesen wäre. Es soll übrigens bei allen Analysen der Gang, der dabei eingeschlagen worden ist, angegeben und auf die Fehler aufmerksam gemacht werden. Da die Kenntnifs der Verbindungen des Niobs noch keine allgemein verbreitete ist, so habe ich es für nothwendig gehalten, das Verfahren, das bei den Analysen befolgt wurde, oft etwas umständlicher zu beschreiben, als es bei Mineralien nothwendig ist, welche mehr bekannte Bestandtheile enthalten.

I. Columbit.

Der Columbit ist von Hatchett untersucht und benannt worden. Er analysirte den Columbit im Granite von Massachusets in Nordamerika und fand in demselben das Columbiumoxyd fast zu derselben Zeit, als Ekeberg das Tantaloxyd in dem Tantalit von Finnland und im Yttrotantal von Schweden entdeckte. Wollaston suchte 1809 zu zeigen, dafs das Columbiumoxyd mit dem Tantaloxyd vollständig identisch wäre, eine Behauptung, die allgemein angenommen und weder von Ekeberg, noch von Hatchett, von letzterem auch nicht nach der Entdeckung des

Niobs, bestritten wurde. Die metallische Säure in allen Mineralien, welche Tantaloxyd oder Columbiumoxyd enthielten, wurde allgemein, nach Berzelius' Vorschlag, Tantalsäure genannt.

Der Columbit wurde nicht wesentlich verschieden von dem Tantalit gehalten und allgemein Tantalit von Nordamerika genannt.

Es wurde darauf der Columbit auch zu Bodenmais in Baiern entdeckt; zuerst wurde er für eine Art von Pechblende und auch für Wolfram gehalten, bis Gehlen die richtige Zusammensetzung desselben erkannte und die Identität in der Zusammensetzung mit den Tantaliten von Nordamerika und von Finnland nachwies.

Später ist der Columbit auch an anderen Orten aufgefunden worden. Hermann entdeckte ihn als Begleiter des Samarskits im Ilmengebirge in Sibirien, Damour in der Nähe von Chanteloupe bei Limoges in Frankreich, und A. Nordenskjöld bei Bjösskär im Kirchspiel Pojo in Finnland. An beiden letzteren Orten kommt in der Nähe wahrer Tantalit vor. Man hat ferner seine Gegenwart im Kryolith von Grönland nachgewiesen, und H. Müller entdeckte ihn bei Tirschenreuth in der Oberpfalz.

Der Columbit ist wesentlich eine Verbindung von Unterniobsäure mit Eisenoxydul und Manganoxydul; er hat in der Zusammensetzung grofse Aehnlichkeit mit dem Wolfram, der eine Verbindung von Wolframsäure mit den genannten Oxyden ist. Auch theilt er mit demselben vollkommen das äufsere Ansehen und die Krystallform, wie diefs mein Bruder und Breithaupt gezeigt haben [1]).

Es sind mehrere Arten des Columbits in meinem Laboratorium untersucht worden. Aus den Resultaten der früheren Analysen war es mir nicht möglich, eine rationelle Formel für das Mineral aufzustellen, wenn ich die Zusammensetzung der Unterniobsäure zu Grunde legte, wie ich sie gefunden hatte. Der Grund davon war der, dafs früher nur mehr zersetzte Columbite von höherem specifischem

1) Pogg. Ann. Bd. 64, S. 171.

Gewichte in meinem Laboratorium der Untersuchung unterworfen wurden; erst später gelangte ich in den Besitz von reineren und weniger zersetzten Exemplaren.

1. Columbit von Bodenmais in Baiern.

Ich habe schon früher darauf aufmerksam gemacht, dafs der Columbit von Bodenmais hinsichtlich der Dichtigkeit und der Farbe des Pulvers verschieden ist [1]). Später habe ich mich überzeugt, dafs im Allgemeinen das Mineral ein um so höheres specifisches Gewicht zeigt, je schwärzer und dunkler die Farbe seines Pulvers ist. In dem Maafse, als diefs der Fall ist, vermehrt sich auch der procentische Gehalt des Minerals an Unterniobsäure.

Auch schon das äufsere Ansehen des Columbits von Bodenmais ist sehr verschieden. Man bekommt ihn gewöhnlich im Handel von mattem Ansehen, von erdiger Oberfläche, ohne Glanz und ohne deutliche Krystallform. Dahingegen finden sich namentlich in mehreren Mineraliencabinetten Columbite von Glasglanz und ausgebildeter deutlicher Krystallform. Sie bilden dann nicht allein einfache Krystalle, sondern auch Zwillingskrystalle. Einer der ausgezeichnetsten Krystalle dieser Art befindet sich in der Präparatensammlung des chemischen Laboratoriums in München; mein Bruder konnte ihn zu Untersuchungen über die Krystallform benutzen [2]).

Bei aufmerksamer Betrachtung der verschiedenen Columbite von Bodenmais kann man sich häufig überzeugen, dafs die meisten Exemplare des Minerals, welche man zu beobachten Gelegenheit hat, nicht mehr von der ursprünglichen Beschaffenheit, sondern in einem mehr oder weniger vorgeschrittenen Zustand der Zersetzung sind. Wenn man das Mineral nach den Blätterdurchgängen spaltet, so findet man sehr oft eine dünne Schicht von unreiner Unterniob-

1) Pogg. Ann. Bd. 63 S. 323.

2) Pogg. Ann. Bd. 64 S. 174.

säure, welche man von dem Minerale abnehmen kann. In diesen Stücken ist also durch den Einflufs des Wassers und der Atmosphäre ein Theil des Eisen- und Manganoxyduls als kohlensaure Salze ausgewaschen; ein anderer Theil des Eisenoxyduls ist oft in Magneteisen verwandelt und theilt dem Pulver des Minerals eine schwarze Farbe mit, die dem unzersetzten Columbite sonst nicht eigenthümlich ist. Unterniobsäure bleibt bei dieser Zersetzung zurück. Die Stücke, in welchen die Zersetzung durch das Auswaschen des Eisen- und Manganoxyduls am meisten fortgeschritten ist, und in denen sich daher die meiste Unterniobsäure abgelagert hat, haben das gröfste specifische Gewicht.

Werden die Columbite in sehr fein gepulvertem Zustande mit concentrirter Schwefelsäure längere Zeit so stark erhitzt, dafs ein Theil der Säure sich verflüchtigt, so werden sie, aber nur zum Theil, zersetzt. Behandelt man die Masse mit Wasser, so löst dasselbe sehr viel Eisenoxyd auf. Sie können durch Schwefelsäure aber nicht ganz vollständig zersetzt werden; wenn man auch die Behandlung mit Schwefelsäure und mit Wasser sehr oft wiederholt, so bleibt doch ein schwarzer Rückstand. Damour indessen hat den Columbit von Chanteloupe durch concentrirte Schwefelsäure fast vollständig zerlegt.

Aber diese, wenn auch nur theilweise Zersetzung des Columbits durch concentrirte Schwefelsäure unterscheidet denselben wesentlich von dem Tantalit. Behandelt man letzteren auf dieselbe Weise mit Schwefelsäure und darauf mit Wasser, so bleibt er vollständig unzersetzt, und bisweilen nur werden höchst geringe Spuren von Eisenoxyd daraus aufgelöst, welche unstreitig aus dem Tantalit durch allmählige Zersetzung ausgeschieden und mit demselben gemengt waren.

Bei den früheren Untersuchungen des Columbits wurde das fein gepulverte Mineral mit zweifach-schwefelsaurem Kali geschmolzen, die geschmolzene Masse mit vielem Wasser behandelt, das Ungelöste mit Wasser ausgekocht und voll-

ständig ausgewaschen. Die abgesonderte Flüssigkeit wurde mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, wodurch gewöhnlich nur ein sehr geringer Niederschlag sich erzeugte, der aus Schwefelverbindungen von Kupfer, Wolfram, Blei und Zinn bestand; aus der getrennten Flüssigkeit wurden die Oxyde des Eisens und des Mangans, sowie auch die Spuren von Kalkerde, nach bekannten Methoden bestimmt.

Die unaufgelöste schwefelsaure Unterniobsäure wurde mit Ammoniak und Schwefelammonium behandelt, wodurch sie sich durch erzeugtes Schwefeleisen schwarz färbte, und etwas Schwefelzinn und Schwefelwolfram aufgelöst wurde, sodann mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, welche Eisen auflöste, und wurde nach dem Auswaschen ihrem Gewichte nach bestimmt.

Da die Columbite immer nur sehr geringe Mengen von Zinnsäure enthalten, wodurch sie sich von manchen Tantaliten unterscheiden, so kann nach der Zersetzung mit zweifach-schwefelsaurem Kali eine Digestion der Unterniobsäure mit Schwefelammonium wohl hinreichen, dieselbe von der Zinnsäure zu trennen. Man hat daher keine Ursache, ein Mistrauen gegen die früher angestellten Analysen der Columbite zu hegen.

Die Resultate dieser Analysen, die schon früher von mir mitgetheilt worden sind [1]), haben aber in sofern ein Interesse, als sie sämmtlich einen grofsen Gehalt von Unterniobsäure zeigen. Ich konnte mir zu meinen ersten Untersuchungen über das Niob nicht schön krystallisirte Exemplare des Columbits verschaffen, sondern nur derbe Stücke desselben, die ich durch die Güte des Hrn. Wittstein in München zu einem sehr wohlfeilen Preise erhalten hatte. Die bei den Analysen erhaltene Säure wurde zu meinen ersten Versuchen über die Verbindungen des Niobs angewendet.

Die Resultate der früher angestellten Analysen sind folgende:

1) Pogg. Ann. Bd. 63 S. 327.

1) Columbit von schwarzem Pulver und von dem sehr hohen spec. Gewicht 6,39 [1]) analysirt von mir

		Sauerstoff	
Unterniobsäure	81,07	15,99	16,09 = 3,95
Zinnsäure	0,45	0,10	
Eisenoxydul	14,30	3,17	4,07 = 1
Manganoxydul	3,85	0,87	
Unreines Kupferoxyd	0,13	0,03	
Spuren von Kalkerde			
	99,80		

2) Columbit von schwarzem Pulver, wie bei dem vorhergehenden [2]) analysirt von mir

		Sauerstoff	
Unterniobsäure	81,34	16,05	16,09 = 4,07
Zinnsäure	0,19	0,04	
Eisenoxydul	13,89	3,08	3,95 = 1
Manganoxydul	3,77	0,85	
Unreines Kupferoxyd	0,10	0,02	
Spuren von Kalkerde			
	99,29		

3) Columbit von schwarzem Pulver, das einen Stich ins Braunrothe hatte. Das spec. Gewicht in Stücken war 6,021, in Pulver 6,078, analysirt von Hrn. Afdéef

		Sauerstoff	
Unterniobsäure	80,64	15,91	15,93 = 3,53
Kupferhaltige Zinnsäure	0,10	0,02	
Eisenoxydul	15,33	3,40	4,51 = 1
Manganoxydul	4,65	1,05	
Kalkerde	0,21	0,06	
	100,93		

4) Columbit von dunkelrothbraunem Pulver, das spec. Gewicht des Pulvers war 5,976, analysirt von Hrn. Jacobson

1) Es ist diefs das höchste spec. Gewicht, das ich bei den Columbiten gefunden habe.

2) Es war versäumt worden, das spec. Gewicht dieses Columbits zu bestimmen.

		Sauerstoff	
Unterniobsäure	79,73	15,73	15,75 = 3,4
Zinnsäure	0,10	0,02	
Eisenoxydul	14,77	3,28	4,65 = 1
Manganoxydul	4,77	1,07	
Unreines Kupferoxyd	1,51	0,30	
	100,88		

5) Columbit von dunkelrothbraunem Pulver; das spec. Gewicht in Stücken war 5,704 und 5,701; das des Pulvers hingegen nur 5,699. Obgleich diese Differenz nicht bedeutend ist, so ist es auffallend, dafs die Dichtigkeit des Pulvers eine geringere ist, als die des Minerals in Stücken. Es mag diefs vielleicht ein Beweis seyn, dafs das Mineral nicht von gleichförmiger Beschaffenheit war und durch Schlämmen ein Pulver von verschiedener Dichtigkeit lieferte. Die Analyse, die von mir herrührt, war zu einer Zeit ausgeführt, als ich noch nicht darauf aufmerksam war, die Blätterdurchgänge des Minerals gehörig zu reinigen.

		Sauerstoff	
Unterniobsäure	79,68	15,72	15,74 = 3,56
Zinnsäure	0,12	0,02	
Eisenoxydul	15,10	3,35	4,42 = 1
Manganoxydul	4,65	1,05	
Unreines Kupferoxyd	0,12	0,02	
	99,67		

Bei diesen Analysen ist der Sauerstoffgehalt der Zinnsäure zu dem der Unterniobsäure gerechnet worden. Es ist diefs eigentlich nicht zu rechtfertigen, da beide Oxyde nicht dieselbe atomistische Zusammensetzung haben und nicht isomorph sind. Das Zinn kann vielleicht als Sesquioxydul ($Sn^2 O^3$) im Columbit enthalten seyn; aber immer findet es sich darin in so geringer Menge, dafs es auf die verschiedenen Ansichten, die man von der Zusammensetzung des Columbits aufstellen mag, von keinem Einflufs seyn kann. Jedenfalls bildet es in den Columbiten nicht einen wesentlichen Bestandtheil, wie in manchen Tantaliten.

Aus den angeführten Analysen kann nicht eine rationelle Formel des Columbits abgeleitet werden. Der Sauerstoff der Basen steht zu dem der Unterniobsäure in dem Verhältnisse wie 1 : 4 und wie 1 : 3,5. Die analysirten Columbite von Bodenmais gehörten indessen zu den sehr zersetzten, wie ich diefs erst später durch die Vergleichung derselben mit anderen, weniger zersetzten, einsehen lernte. Von dieser Zersetzung zeugt besonders das hohe specifische Gewicht und die schwarze Farbe des Pulvers.

Es war schwer, einen Columbit von Bodenmais von ganz untadelhafter Beschaffenheit zur Analyse zu erhalten. Die deutlich gut erhaltenen, nicht zersetzten Stücke werden von den Mineralogen so geschätzt, dafs man sie nicht leicht für eine Untersuchung erhalten kann.

6) Von den Columbiten, die ich mir verschaffte, untersuchte später Hr. Chandler einen, der keine Krystallflächen und einen dünnen Ueberzug von röthlicher Farbe hatte. Von demselben befreit hatte er das spec. Gewicht 5,971. Dafs er schon etwas zersetzt war, konnte man deutlich beim Zerkleinern bemerken. Das Pulver hatte eine braunschwarze Farbe.

Es wurde durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali zersetzt. Die erhaltene Unterniobsäure wurde vollkommen von aller Zinnsäure und Wolframsäure durch Schmelzen mit einer Mengung von kohlensaurem Natron und Schwefel befreit. Aus der Lösung der geschmolzenen Masse wurde durch Uebersättigung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure Schwefelwolfram und Schwefelzinn gefällt. Nach Oxydirung derselben durch abwechselndes Rösten und Befeuchten mit Salpetersäure wurde nach Glühen im Wasserstoffgasstrom das metallische Zinn vom Wolframoxyd durch Chlorwasserstoffsäure getrennt. — Aus der von der Unterniobsäure getrennten Flüssigkeit wurde durch Schwefelwasserstoffgas Schwefelzinn und eine Spur von Schwefelkupfer gefällt. Die Oxyde des Eisens und des Mangans wurden durch Schwefelammonium niedergeschlagen.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

		Sauerstoff	
Unterniobsäure	75,02	14,80	
Zinnsäure	0,47	0,10	14,98 = 3,16
Wolframsäure	0,39	0,08	
Eisenoxydul	17,22	3,82	
Manganoxydul	3,59	0,81	4,69 = 1
Kalkerde	0,22	0,06	
	96,91		

Der bedeutende Verlust bei dieser Analyse rührt zum Theil davon her, dafs, wenn Unterniobsäure mit einem Gemenge von Schwefel und von kohlensaurem Natron geschmolzen und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt wird, unterniobsaures Natron sich auflöst. Wird darauf die Lösung durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, so fällt mit dem Schwefelzinn etwas Unterniobsäurehydrat; ein anderer Theil kann aber aufgelöst bleiben. Durch diesen Fehler mufste der Gehalt an Unterniobsäure geringer ausfallen, und der bedeutende Gewichtsverlust, den die Analyse zeigt, besteht wohl gröfstentheils in Unterniobsäure.

Obgleich daher das Sauerstoffverhältnifs zwischen den Basen und der Unterniobsäure zu der einfachen und wahrscheinlichen Formel $RO + Nb^2 O^3$ führt, so machte doch das ziemlich hohe spec. Gewicht und die dunkle Farbe des Pulvers es wahrscheinlich, dafs der untersuchte Columbit zu den schon mehr zersetzten gehörte, und dafs er daher nicht die einfache Zusammensetzung der reinen Columbite haben konnte.

7) Bei einer spätern Analyse eines Columbits von Bodenmais, angestellt von Hrn. Warren, wurde nach dem Schmelzen des Pulvers mit zweifach-schwefelsaurem Kali die geschmolzene Masse mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur behandelt und die ausgeschiedene Unterniobsäure mit eben solchem Wasser ausgewaschen. Es geschah diefs, um zu untersuchen, ob in den Columbiten vielleicht Titansäure enthalten wäre. Aus der abfiltrirten Lösung konnte indessen durchs Kochen keine Spur von Titansäure abge-

schieden werden. Die Unterniobsäure wurde mit Schwefelammonium digerirt, im Uebrigen wesentlich so wie bei der Analyse 6 verfahren.

Das spec. Gewicht des Columbits in ganzen Stücken war 5,698, in Pulver 5,722. Das Resultat der Analyse war:

		Sauerstoff	
Unterniobsäure	78,51	15,49	
Zinnsäure	0,03	0,01	15,8 = 3,34
Wolframsäure	1,47	0,30	
Eisenoxydul	15,77	3,50	
Manganoxydul	2,31	0,52	4,73 = 1
Kalkerde	0,30	0,08	
Magnesia	1,57	0,63	
	99,96		

Alle Analysen der Columbite und der niobhaltigen Mineralien überhaupt, sowie auch der tantalhaltigen, wie man sie bisher ausgeführt hat, haben ihre Mängel und können zu ungenauen Resultaten führen, wenn man nicht grofse Vorsicht anwendet, um sehr kleine Mengen von Unterniobsäure oder von Tantalsäure aus allen Substanzen nach und nach abzuscheiden, die man bei der Untersuchung bestimmt. Es findet bei der Untersuchung der niob- und tantalhaltigen Mineralien etwas Aehnliches, und zwar in einem höhern Grade, statt, wie bei der der Silicate. Hat man nach Zersetzung der letzteren nicht anfangs die Kieselsäure mit Sorgsamkeit abgeschieden, so sind sehr kleine Mengen dieser Säure in allen Basen enthalten, die man aus der von derselben getrennten Flüssigkeit gewinnt.

Wenn man ein niobhaltiges Mineral mit einer bedeutenden Menge von saurem schwefelsaurem Kali schmelzt und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so ist man nicht im Stande, die Basen in der freien Schwefelsäure des Salzes aufzulösen, wenn man auch bedeutende Mengen Wasser anwendet; dasselbe mag von gewöhnlicher Temperatur oder kochend seyn. Es ist namentlich ein Theil des Eisenoxyds so fest mit der Unterniobsäure verbunden, dafs man dasselbe auch nicht durch Digestion mit Chlorwasser-

stoffsäure zu lösen vermag. Man mufs die unreine Unterniobsäure mit Schwefelammonium digeriren, um das Eisenoxyd in Schwefeleisen zu verwandeln, das man durch Chlorwasserstoffsäure auflösen kann. Aber dadurch wird, auch wenn man diese Säure sehr verdünnt und bei gewöhnlicher Temperatur anwendet, etwas Unterniobsäure gelöst. Wenn die Säure concentrirt und kochend angewendet wird, so können oft 3 bis 4 Proc. Unterniobsäure von der Chlorwasserstoffsäure aufgenommen werden.

Da Eisenoxyd nach dem Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali vollständig (wenn das Schmelzen nicht bei ungewöhnlich hoher Temperatur stattgefunden hat), wenn auch langsam, sich in Wasser auflöst, so ist es die Unterniobsäure, welche, nachdem sie die Schwefelsäure, welche sie anfangs beim Schmelzen, während der Zerlegung des Minerals, aufgenommen hatte, durch längeres Schmelzen verliert, die Schwefelsäure aus dem schwefelsauren Eisenoxyd austreibt und sich mit dem Eisenoxyd zu unterniobsaurem Eisenoxyd verbindet, aus welchem nicht durch verdünnte Säuren, sondern nur durch Erhitzung mit concentrirter Schwefelsäure das Eisenoxyd ausgezogen werden kann [1]). Nur starke Basen, aus deren Verbindung mit Schwefelsäure die Unterniobsäure die Schwefelsäure nicht auszutreiben vermag, können durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali vollkommen von der Unterniobsäure getrennt werden. Ebenso kann auch, wenn Unterniobsäure in einer chlorwasserstoffsauren Lösung sich befindet, die zugleich Eisenoxyd enthält, die Unterniobsäure durch Schwefelsäure in reinem Zustande ausgeschieden werden, wenn man die Lösung so lange erhitzt, bis die Chlorwasserstoffsäure sich verflüchtigt hat.

Wenn man ferner die Unterniobsäure, um sie von der Wolframsäure und der Zinnsäure zu trennen, mit einem Gemenge von Schwefel und kohlensaurem Natron schmelzt, und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so löst

1) Etwas Aehnliches findet auch bei der Analyse der tantalhaltigen Mineralien statt.

sich, wie diefs schon oben erwähnt wurde, neben den Schwefelsalzen des Wolframs und des Zinns auch etwas unterniobsaures Natron auf. Man vermeidet diefs nicht, wenn man das Ungelöste mit verdünntem Schwefelammonium auswäscht, selbst nicht, wenn man zum Auswaschen eine verdünnte Lösung von kohlensaurem Natron anwendet, weil in dieser das unterniobsaure Natron auflöslich ist.

Diese und noch andere Umstände waren die Veranlassung, einen ganz anderen Gang bei der Analyse des Columbits einzuschlagen.

8) Zu dieser Analyse, welche von Hrn. Finkener ausgeführt worden ist, wurde ein Krystall von Columbit von Bodenmais ausgewählt. Er schien ziemlich gut erhalten zu seyn, zeigte indessen nach dem Zerschlagen im Innern einen weifslichen Ueberzug auf den Bruchflächen. Das specifische Gewicht des Pulvers war 5,860, die Farbe desselben kirschroth.

Das feingeschlämmte Pulver wurde mit der sechsfachen Menge von reinem kohlensaurem Kali zusammengeschmolzen, eine halbe Stunde hindurch über einer Gaslampe und dann noch 5 Minuten auf einem kleinen Gebläse. Die grüne Masse löste sich leicht in Wasser auf, unter Bildung von übermangansaurem Kali und Abscheidung von den Oxyden des Eisens und des Mangans. Es wurde Schwefelsäure im Uebermaafs hinzugefügt und gekocht, wodurch sich sogleich Unterniobsäure ausschied; sie war indessen nicht weifs, sondern durch Eisenoxyd bräunlich gefärbt; durch einen Zusatz von einer geringen Menge einer wäfsrigen Lösung von schweflichter Säure wurde sie sogleich weifs. Sie wurde mit heifsem Wasser vollständig ausgewaschen und geglüht.

In der filtrirten Flüssigkeit wurde, nachdem durch Schwefelwasserstoffgas eine sehr geringe Menge von Schwefelkupfer gefällt worden war, Eisenoxyd, Manganoxydul und Kalkerde bestimmt. Magnesia wurde nicht gefunden.

Die Unterniobsäure wurde mit einem Gemenge von

Schwefel und von kohlensaurem Natron geschmolzen. Nach Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser wurde der Rückstand der Unterniobsäure mit einer etwas verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron ausgewaschen, wodurch sich eine sehr kleine Menge von unterniobsaurem Natron löste.

Aus der Lösung in Schwefelnatrium wurde durch verdünnte Schwefelsäure ein brauner Niederschlag erhalten, der nach dem Rösten in einem Strome von Wasserstoffgas geglüht wurde. Durch Chlorwasserstoffsäure wurde daraus Zinn aufgelöst. Der Rückstand wurde wiederum mit Schwefel und kohlensaurem Natron geschmelzt, die Masse mit Wasser behandelt, der Rückstand, der aus etwas unterniobsaurem Natron bestand, mit einer Lösung von kohlensaurem Natron ausgewaschen, und darauf mit Schwefelsäure zerlegt. Aus der Lösung in Schwefelnatrium wurde durch verdünnte Schwefelsäure Schwefelwolfram niedergeschlagen.

Das Resultat der Analyse war:

		Sauerstoff.	
Unterniobsäure	80,30	15,82	15,95 = 3,7
Wolframsäure	0,48	0,10	
Zinnsäure	0,16	0,03	
Eisenoxydul	15,56	3,46	4,30 = 1
Manganoxydul	2,84	0,65	
Kupferoxyd	0,45	0,13	
Kalkerde	0,30	0,06	
	100,09.		

Bei dieser Analyse war jeder kleine Verlust der Unterniobsäure möglichst vermieden worden. Aber auch dieser Gang der Untersuchung befriedigte noch nicht vollkommen, weshalb er später modificirt wurde. Das Resultat zeigt aber einen bedeutenden Gehalt an Unterniobsäure. Damit steht das hohe specifische Gewicht des Columbits in Uebereinstimmung, weniger aber die Farbe des Pulvers.

2. Columbit aus Nordamerika.

Im Allgemeinen ist der Columbit aus den vereinigten Staaten weniger durch die Länge der Zeit zersetzt worden,

als der von Bodenmais. Er hat daher ein geringeres spec. Gewicht und ein mehr braunrothes und nicht schwarzes Pulver. Man findet indessen auch mehr zersetzte Stücke von höherem spec. Gewichte und fast schwarzem Pulver.

Einige vor längerer Zeit in meinem Laboratorium von mir und andern Chemikern angestellten Analysen der amerikanischen Columbite sind schon früher bekannt gemacht worden [1]). Der Vollständigkeit wegen soll indessen das Resultat noch einmal hier aufgeführt werden. Der Gang der Analysen war derselbe, wie er bei den Columbiten von Bodenmais ausgeführt wurde.

1) Columbit von Middletown in Connecticut. Das spec. Gewicht in Stücken war 5,472 (in Pulver 5,486); andere Bruchstücke desselben Krystalls zeigten das spec. Gewicht 5,489 in grobem Pulver, noch andere die Dichtigkeit 5,469 (in Pulver 5,475) und 5,495. Das Pulver der Columbite war braunroth.

Die Analyse, von Hrn. Schlieper angestellt, gab folgende Resultate:

		Sauerstoff	
Unterniobsäure	78,83	15,55	15,61 = 3,17
Zinnsäure	0,29	0,06	
Kupferoxyd	0,07	0,01	4,93 = 1
Nickeloxyd (?)	0,22	0,04	
Eisenoxydul	16,65	3,69	
Manganoxydul	4,70	1,06	
Kalkerde	0,45	0,13	
	101,21		

2) Columbit von einem unbekannten Fundorte, aber sehr wahrscheinlich von Middletown in Connecticut. Es wurden Bruchstücke von einem Krystall von bedeutender Gröfse angewendet. Das Pulver war rothbraun, das spec. Gewicht in Stücken 5,708. Das Resultat einer von mir angestellten Analyse war:

1) Pogg. Ann. Bd 63 S. 329.

		Sauerstoff	
Unterniobsäure	79,62	15,71	15,8 = 3,48
Zinnoxyd	0,47	0,09	
Kupferoxyd	0,06	0,01	4,54 = 1
Eisenoxydul	16,37	3,63	
Manganoxydul	4,44	0,90	
Spuren von Kalkerde			
	100,96		

Die nun folgenden Untersuchungen von nordamerikanischen Columbiten sind in späterer Zeit ausgeführt worden.

3) Columbit von Middletown (Connecticut) vom spec. Gewicht 5,583 in Stücken und 5,593 in Pulver.

Das untersuchte Exemplar war auf seinen Blätterdurchgängen irisirend; das spec. Gewicht des Minerals wurde genommen, nachdem ein sehr dünner Ueberzug von röthlich-weifser Farbe von den Bruchflächen abgenommen war. Das Pulver des Minerals war chocoladenbraun.

Analysirt wurde das Mineral durch Hrn. Chandler und zwar nach zwei Methoden.

Nach der einen wurde das Pulver mit der sechsfachen Menge von kohlensaurem Natron bei starker Hitze geschmolzen. Die geschmolzene Masse von grüner Farbe wurde mit Wasser aufgeweicht und die Lösung filtrirt. Sie war durch suspendirtes Manganoxyd trübe und braun gefärbt, und konnte auch durch wiederholtes Filtriren nicht klar und farblos erhalten werden. Durch Behandlung mit Schwefelsäure wurde das Manganoxyd gelöst, während Unterniobsäure gefällt wurde. Die vom Wasser ungelösten Oxyde des Eisens und des Mangans wurden mit zweifach-schwefelsaurem Kali geschmolzen; bei Behandlung mit Wasser blieb eine kleine Menge von Unterniobsäure ungelöst; sie wurde, gemeinschaftlich mit der gröfseren Menge, mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Schwefel geschmolzen. Die geschmolzene Masse wurde mit Wasser behandelt und das Ungelöste mit Wasser ausgewaschen, das Schwefelammonium enthielt, darauf mit Chlorwasserstoffsäure digerirt, welche etwas Schwefeleisen löste, und

sodann wiederum mit zweifach-schwefelsaurem Kali geschmolzen, um alles Natron aus der Unterniobsäure zu entfernen. Aus der Lösung in Schwefelammonium wurde durch Chlorwasserstoffsäure etwas Schwefelzinn gefällt.

Die Lösung der Oxyde des Eisens und des Mangans gab, mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, einen sehr geringen Niederschlag, der hauptsächlich aus Schwefelzinn bestand. Jene Oxyde wurden sodann durch Schwefelammonium gefällt, und aus der filtrirten Flüssigkeit noch etwas Kalkerde abgeschieden.

Bei der zweiten Analyse wurde das Mineral mit zweifach-schwefelsaurem Kali geschmolzen und die geschmolzene Masse in Wasser aufgeweicht, das mit etwas Chlorwasserstoffsäure versetzt war. Die Unterniobsäure wurde auf dieselbe Weise, wie bei der andern Analyse gereinigt. Sie hatte ein anderes specifisches Gewicht, wie die aus der ersten Analyse erhaltene, und zwar ein höheres (4,918, während das der erstern nur 4,826 war); eine Thatsache, die nicht auffallen kann, da die Unterniobsäure nach der verschiedenen Bereitung und nach den verschiedenen Temperaturen, denen sie ausgesetzt gewesen ist, eine verschiedene Dichtigkeit annehmen kann [1]). Die anderen Bestandtheile wurden wie bei der ersten Analyse bestimmt.

Die Resultate der Analysen waren folgende:

	I.	II.	Mittel		
Unterniobsäure	75,66	76,79	76,79	15,15	15,28 = 3,1
Zinnsäure	0,72	0,47	0,60	0,13	
Eisenoxydul	18,09	18,37	18,23	4,05	4,90 = 1
Manganoxydul	3,22	3,06	3,14	0,71	
Kalkerde	0,46	0,50	0,48	0,14	
	98,15	99,19	99,24		

Da bei der ersten Analyse hinsichtlich der Unterniobsäure wohl ein kleiner Verlust stattgefunden hatte, so wurde die bei der zweiten Analyse erhaltene Menge der Unterniobsäure für die richtigere angesehen. Wir finden, dafs

1) Pogg. Ann. Bd. 112 S. 557.

das Sauerstoffverhältnifs der Basen zu der der Unterniobsäure nach dieser Analyse sehr nahe wie 1:3 ist.

4) Da unter der ziemlich bedeutenden Menge von Columbiten aus Amerika, welche mir zur Verfügung standen, die von Hrn. Chandler untersuchten die reinsten zu seyn schienen, ein niedrigeres spec. Gewicht hatten und im Pulver eine nicht schwarze Farbe zeigten, so wurde, um die Zusammensetzung der mehr zersetzten Columbite von Nordamerika kennen zu lernen, ein Exemplar angewendet, in welchem die Zersetzung offenbar eine mehr vorgeschrittene war. Es hatte unter den amerikanischen Columbiten, die mir zu Gebote standen, das höchste spec. Gewicht; dasselbe war 6,028 in Stücken und 6,048 im Pulver; das Pulver des Columbits war schwarz.

Die Analyse dieses Columbits, welche von Hrn. Oesten ausgeführt wurde, geschah auf dieselbe Weise wie die vorige. Das Resultat der Untersuchung war folgendes:

		Sauerstoff	
Unterniobsäure	79,80	15,74	15,86 = 3,65
Zinnsäure	0,56	0,12	
Eisenoxydul	15,00	3,33	4,34 = 1
Manganoxydul	4,50	1,01	
	99,86		

Wir sehen also auch hier, dafs mit der fortschreitenden Zersetzung die Menge des Eisenoxyduls (nicht die des Manganoxyduls) abnimmt und die der Unterniobsäure zunimmt.

(Fortsetzung folgt.)

IX. *Ueber die Glüherscheinung am positiven und negativen Pol bei der Entladung einer Leydener Batterie; von A. Paalzow.*

Um die Kennzeichen, aus denen zu schliefsen ist, ob eine Batterieentladung einfach oder alternirend sey, zu vermehren und jede von der Richtung des Stromes abhängige Wirkung darauf zu prüfen, habe ich bei der Leydener Batterie eine Erscheinung untersucht, welche bei den Inductorien von Poggendorff (Monatsberichte der Berl. Akad. 1861 S. 349) genau studirt ist. Enthält nämlich der Schliefsungsbogen eines Inductoriums eine Luftstrecke, so zeigt der negative Draht eine höhere Erwärmung als der positive; der Unterschied kann so weit gehen, dafs der negative Draht glüht, während der positive keine sichtbare Erwärmung zeigt. Es war einfach zu schliefsen, dafs wenn bei der Batterie Entladungen von entgegengesetzter Richtung vorkommen, auch der positive Draht glühen müfste.

Beim Beginn der Untersuchung überzeugte ich mich zunächst, dafs das Glühen des negativen Drahtes an seinem freien Ende in der Luft, welches in gar keinem Zusammenhange steht mit der Erwärmung der übrigen Theile des Schliefsungsbogens, nur dann auftritt, wenn die Entladungen der Batterie von sehr langer Dauer sind. Ich mufste in den Schliefsungsbogen einen Widerstand einschalten von $613^{m},6$ Neusilberdraht von $0^{mm},21$ Dicke und dazu noch Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,25 in einer Röhre von $0^{mm},7$ Durchmesser und $1^{m},075$ Länge. — Für diesen enormen Widerstand konnte ich aber auch einschalten eine Hanfschnur von 2^{mm} Dicke und einer Länge von 40^{mm}, die mit Wasser angefeuchtet wurde.

Dafs diese Glüherscheinung bei den Inductorien so leicht auftritt, hat darin seinen Grund, dafs bei ihnen durch die Länge, Feinheit und Form des Drahtes eine lange Dauer der Entladung bewirkt wird.

Als ich in den Schliefsungsbogen einer Leydner Batterie den 3138^{m} langen und $0^{mm},18$ dicken Kupferdraht eines Inductoriums, der in 18170 Windungen aufgewickelt ist, einschaltete, glühte nur der negative Draht, wenn die Lichterscheinung in einer Geifsler'schen Röhre eine einfache Entladung, der positive und der negative Draht, wenn die Lichterscheinung eine alternirende anzeigte.

Die Drähte, an welchen das Glühen auftrat, waren Platindrähte von $0^{mm},1$ Dicke, $0^{mm},5$ in der Luft von einander getrennt; sie wurden durch ein schwach vergröfserndes Mikroskop beobachtet.

Zunächst begnüge ich mich, diese beiden Hauptresultate mitzutheilen: dafs die Glüherscheinung vollständig mit der Annahme von alternirenden Entladungen übereinstimmt, und dafs sie nur bei Entladungen von langer Dauer auftritt.

Da die Differenz zwischen Feddersen's und meinen Beobachtungen über den Gränzwiderstand, nach meiner Ansicht, in den Entladungen von langer und kurzer Dauer ihre Erklärung findet, so verspare ich die Mittheilung des Beobachtungsmaterials auch über diesen Gegenstand für einen Aufsatz, in welchem ich jene Differenz erörtern mufs.

X. *Vorläufige Notiz über einige Relationen zwischen der Fortpflanzung des Lichts und der chemischen Zusammensetzung;*

von Dr. Albert Schrauf,
Custosadjunct am K. Wiener Hof-Mineralienkabinet.

Anschliefsend an die Resultate meines früheren Aufsatzes (Pogg. Ann. CXVI) habe ich versucht auch den Causalnexus zwischen der chemischen Zusammensetzung und dem Brechungsvermögen zu untersuchen. In nachfolgenden Zeilen gebe ich einen vorläufigen Ueberblick über die Resultate einer gröfsern Abhandlung, welche demnächst im Druck erscheinen wird.

Der Ausgangspunkt waren die in der frühern Abhandlung erwähnten Schlufssätze, namentlich aber (S. 220 und 244)

$$n\left(\frac{A^2-1}{d}\right)=M \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (I)$$

$$MP=m_1 p_1 + m_2 p_2 + m_3 p_3 \quad . \quad . \quad (II).$$

Die Untersuchungen zeigten vor allem, dafs isomere und polymere Körper ein identisches Refractionsvermögen besitzen. Es folgt hieraus, dafs eine hypothetische Gruppirung der Atome von keinem Einflufs (weshalb auch in folgendem die Aequivalente beibehalten sind) und daher nur die empyrische, nicht aber die theoretische Formel von Belange sey. Hiedurch ist nun die Möglichkeit gegeben, die Verbindungen analog mit den Mischungen zu behandeln, wenn wir statt p in (II) die Anzahl der auftretenden Aequivalente $\alpha_1\ \alpha_2\ \alpha_3 \ldots$ multiplicirt mit dem Aequivalentgewicht $g_1\ g_2\ g_3$ einführen.

Nennt man also $M\alpha\gamma = \mathfrak{M}$ Refractionsaequivalent, $N\alpha\gamma = \mathfrak{N}$ Dispersionsaequivalent, so folgt aus (I) und (II)

$$\mathfrak{M} = n(\mathfrak{M}_1 + \mathfrak{M}_2 + \mathfrak{M}_3 \ldots) \quad . \quad . \quad . \quad (III).$$

Dieser Satz läfst sich durch viele Controlversuche als richtig beweisen und gewährt die Möglichkeit $\mathfrak{M}$ und M von Verbindungen aus denen der Grundstoffe zu berechnen.

Auf diese allgemeinen Relationen gestützt, untersuchte ich ferner homologe ternäre Reihen der organischen Verbindungen. Diese lassen sich allgemein unter der Form darstellen

$$\left.\begin{array}{ll}(m=1) & C_{2(m+x)}\;H_{2..4,} \\ (m=\infty) & C_2\;\;\;\;\;\;\;\;\;H_2\end{array}\right\} O_{2,3,4,6,8\ldots}$$

wobei der obere Ausdruck die Limite der Reihe für abnehmendes m, hingegen C_2H_2 die Limite für $m=\infty$ ist.

Es läfst sich nun beweisen durch Rechnung und Vergleichung mit den Beobachtungen, dafs alle Mittelglieder aus den Limiten ableitbar sind, und nun auch zugleich die Berechnung der Refractionsaequivalente an Brechungsexponenten mehrerer solcher Reihen, sowohl aus den Limiten als auch direct aus den Grundstoffen, durchführen. Um schon jetzt eine Controle zu ermöglichen, so gebe ich im folgenden einige Resultate.

	n	$\mathfrak{M}$	M
O	1	0,003912	0,000489
H	1	0,001050	0,001050
C	1	0,010860	0,001810
C_2H_4	1	0,037920	0,002370
»	$\left(\frac{4}{5}\right)$	0,030336	0,001896
»	$\left(\frac{4}{5}\right)^2$	0,024268	0,001516
C_2H_2	1	0,029820	0,002130
»	$\left(\frac{4}{5}\right)$	0,023848	0,001705
»	$\left(\frac{4}{5}\right)^2$	0,019076	0,001364.

Für die beiden Kohlenwasserstoffe liefern die Condensationen des Refractionsaequivalents $n=\frac{4}{5}$ die in flüchtigen Verbindungen, $n=\left(\frac{4}{5}\right)^2$ die für gasförmige Zustände geltenden Zahlen.

Die obigen ternären Verbindungen berechnen sich aus 𝔐 von C, H, O mit $n = 1$ für O, und $n = \frac{4}{5}$ für C und H, welche letztere Annahme durch die Limiten $C_2 H_4$, $C_2 H_2$, welche gleiches n besitzen müssen, begründet ist. Die Rechnung stimmt absolut mit den beobachteten Zahlen.

XI. *Ueber den Meteorit von Alessandria; von A. Schrauf.*

(Im Auszug aus *Nuovo Cimento T. XIII.*)

In der Nähe von San Giuliano vecchio, einem 14 Kilometer von Alessandria entfernten Dorfe, fand am 3. Februar 1860, 15 Minuten vor Mittag ein Fall von mehreren Meteorstücken statt, welchem eine starke Detonation vorherging, die gleichzeitig in den nahen Städten Alessandria Novi, Tortona, Racenza, Mailand, Novara gehört wurde. Der Seelsorger obenerwähnten Ortes, Dr. H. Oliva, giebt nachfolgende Details des Falls. Eine Minute nach der Explosion hörte man in der Luft ein Geräusch, ähnlich dem Knistern beim Verbrennen feuchten Holzes, welches man, da es anfangs sehr stark war und sich allmählich verminderte, mit dem Getöse eines nahen Hagelwetters oder dem Herannahen einer Locomotive vergleichen könnte. Nach vielleicht zwei Minuten sah ein gewisser Joseph Milanesi zwei Steine aus der Luft fallen, welche auf dem Felde, delli Zerboni genannt, 800 Meter vom Dorfe entfernt gegen 30 Centimeter tief in die Erde eindrangen. Der Boden war noch vom Froste hart, der Himmel bewölkt und es fielen einige Flocken Schnee; die Temperatur war ungefähr ein Grad über Null. Aufser diesen zwei Stücken fanden sich noch fünf, ungefähr 2 Kilometer von obiger Lo-

kalität entfernt, an den sogenannten *Cascinali piccinini nei Gerbidi* in der Richtung von S. O. nach N. W., und namentlich ein Stück zerschlug in der sogenannten *Cascina grassa* zwischen *Rivalto* und *Torre Garofoli* ein Fenster und fiel hindurch auf ein im Zimmer stehendes Bett. Jedes der Stücke hatte ungefähr ein Gewicht von 300 bis 1000 Grm.

Ein Stück, welches Milanesi gesammelt hatte, wurde von Prof. Joseph Missaghi untersucht; das Resultat hievon ist im Kurzen nachfolgendes.

Das untersuchte Stück hatte eine unregelmäfsige Form mit rundlichen Erhöhungen, die äufsere Oberfläche war glatt, von dunkler fast schwarzer Farbe und gleichsam wie von einer beginnenden Schmelzung mit einer Art Firnifs bedeckt; doch umgab diese Rinde nicht das ganze Stück, sondern wie wenn dasselbe erst kürzlich von einem gröfseren abgeschlagen worden wäre, war an einer Seite das Innere sichtbar. Der Bruch ist unregelmäfsig rauh; der Stein ritzt sehr leicht das Glas und afficirt die Magnetnadel.

Die Dichte ist 3,815; die Rinde, allein für sich betrachtet, besitzt aber wegen des Mehrgehalt an metallischen Theilchen eine noch gröfsere Dichte = 4,861.

Trotz der ziemlich bedeutenden Härte, zeigt die innere Masse wenig Consistenz und läfst sich nach Entfernung der metallischen Theilchen mittelst des Magnets leicht zu feinem Pulver stofsen. Diese ebenerwähnten metallischen Theilchen finden sich in der ganzen Masse unregelmäfsig vertheilt im Verhältnifs von 14,342 Proc. und sind gediegen Eisen mit oberflächlichen Spuren von Schwefelnickel. Die nicht metallische Masse besteht aus sehr kleinen unregelmäfsig zusammengebackenen Körnern, unter welchen man schwarze glänzende, sehr seltene weifse durchsichtige, aschenfarbige und sehr zahlreiche licht gelblichgrüne unterscheiden kann. Die schwarzen und weifsen Körner zeigen Spuren von Krystallisation, so dafs man sie für Augit und Epidot, die gräulichen hingegen für Olivin halten kann. Die Analyse gab folgende Zahlen:

Kieselerde	37,403
Gediegen Eisen	19,370
Eisenoxyd	12,831
Magnesia	11,176
Thonerde	8,650
Schwefel	3,831
Kalkerde	3,144
Nickel	1,077
Chrom	0,845
Mangan, Cobalt	Spuren
	98,327.

XII. *Chemische Zusammensetzung des Meteoriten von Tula; von J. Auerbach.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus dem *Bull. des Naturalistes de Moscou.*)

Die treffliche Abhandlung unsers hochverehrten W. Haidinger über den Tula-Meteoriten [1]) hat demselben ein so hohes wissenschaftliches Interesse verliehen, dafs eine möglichst genaue und allseitige Untersuchung desselben nur wünschenswerth seyn konnte, um so mehr, als von sehr competenter Seite Zweifel geäufsert wurden, ob die im Tula-Eisen enthaltenen Steinfragmente, deren Anwesenheit eben das Hauptinteresse dieses Meteroriten bedingt, nicht möglicher Weise Schlackenbruchstücke seyn könnten, welche bei der späteren Mifshandlung dieser Eisenmasse im Essenfeuer in denselben hineingeknetet worden. Um solche Zweifel vollständig zu beseitigen benutzte ich einen längeren Aufenthalt in Berlin, um, unter Leitung meines verehrten Leh-

1) Sitzungsberichte der naturwissenschaftlichen Classe der K. K. Akademie der Wiss., zu Wien, Oct. 1860, und *Bullet. de la Soc. des Naturalistes de Moscou* 1860, II, 362.

rers, des Prof. C. Rammelsberg, in dem ausgezeichneten Laboratorium des königl. Gewerbeinstituts, eine quantitative Analyse der steinigen Einschlüsse des Tula-Meteoriten auszuführen.

Ein glücklicher Zufall hatte mich ein Exemplar des Tula-Eisens durchschneiden lassen, das sich im Innern ungemein reich an Steineinschlüssen zeigte und eine förmliche Breccie darstellte, in welcher das Eisen die einzelnen, eckigen Fragmente zusammenkittete. Diese Einschlüsse erschienen als sehr feinkörnige, dunkelgraue, scheinbar homogene Masse mit zahlreich eingeschlossenen grauen Metallflittern. Einer dieser Brocken, 3,1325 Gramm an Gewicht, ward zur Analyse verwandt. Zu diesem Zwecke ward er möglichst fein gepulvert, unter Wasser mit einem Magnete ausgezogen und sowohl der magnetische Theil (27,13 Proc.), als der unmagnetische (72,87 Proc.), jeder für sich, nach den bekannten Methoden weiter behandelt.

Als unmittelbares Resultat der Analyse wurde im magnetischen Theil, aus 0,850 Mllgrm., erhalten in Säure Lösliches 0,7010 und darin:

0,655 Eisenoxyd (oder 0,4655 Eisen)
0,077 Thonerde
0,1545 Nickel (kobalthaltig) [1])
0,004 Magnesia mit Spuren Kalk.

Der in Chlorwasserstoffsäure unlösliche Antheil (0,127 Mllgrm.) bestand aus

0,112 Kieselsäure
0,035 Chromeisenerz
0,012 Eisenoxyd mit etwas Thonerde
0,0022 Kalkerde
0,0023 Magnesia.

Der unmagnetische Theil (2,215) gab 1,943 Mllgrm. (87,72 Proc.) zersetzbare Silicate und darin

1) Die Gegenwart einer ansehnlichen Menge Kobalt konnte sowohl auf nassem Wege, durch salpetrigsaures Kali, als auch durch das Löthrohr, deutlich nachgewiesen werden; aber die quantitative Bestimmung mufste, leider, eines kleinen Unfalls wegen, unterbleiben.

0,679 Kieselsäure
0,799 Eisenoxyd = { 0,037 Eisen / 0,675 Eisenoxydul }
0,163 Thonerde
0,0065 Nickel
0,0146 Kalkerde
0,363 Magnesia
0,016 Natron.

Die unzersetzbaren Silicate hingegen (0,272 = 12,28 Proc.) gaben, durch Flufssäure aufgeschlossen:

0,1604 Kieselsäure (Verlust)
0,057 Thonerde
0,026 Eisenoxydul
0,0025 Kalkerde
0,0055 Magnesia
0,005 Nickeloxyd
0,0111 Natron
0,0045 Kali
0,2720

Die durch Säuren zersetzbaren und nicht zersetzbaren Silicate, zusammengenommen, hatten mithin folgende Zusammensetzung:

37,76 Kieselsäure
31,64 Eisenoxydul
9,93 Thonerde
0,77 Kalkerde
16,63 Magnesia
1,22 Natron
0,20 Kali, und enthielten aufserdem noch 2,13 Nickeleisen beigemengt.

Aus diesem mittleren Kieselsäuregehalt ward die Menge der dem magnetischen Theile mechanisch anhängenden Silicate berechnet und abgezogen, wobei sich herausstellte, dafs das Nickeleisen (nach Abzug von 0,11 Proc. Chromeisenerz) aus 72,14 Proc. Eisen und 27,86 kobalthaltigem Nickel bestand: ein ungewöhnlich hoher Nickelgehalt!

Der procentische Gehalt des von Säuren zersetzbaren

Theils der Silicate berechnete sich, nach Abzug des durch den Magnet nicht vollständig entfernten Nickeleisens, zu:

		Sauerstoff	
Kieselsäure . .	35,49		18,427
Eisenoxydul .	35,35	8,545	20,564
Thonerde . .	8,52	3,982	
Kalkerde . .	0,80	0,227	
Magnesia . .	19,00	7,595	
Natron . . .	0,84	0,215	

mithin verhält sich der Sauerstoff der sämmtlichen Basen zu dem der Säure wie 10,282 : 9,213, oder nahezu wie 1 : 1, ganz ähnlich wie wir solches in den Meteorsteinen von Utrecht z. B. und von Sommer Co. sehen [1]), was uns, neben dem Vorwalten der Magnesia und des Eisenoxyduls unter den Basen, zu dem Schlusse berechtigt, dafs die löslichen Silicate *wesentlich aus Olivin bestehen.*

Die unlöslichen Silicate sind zusammengesetzt aus

		Sauerstoff	
Kieselsäure . .	58,97		30,619
Thonerde . .	20,96		9,797
Eisenoxydul .	9,56	2,122	4,900
Kalkerde . . .	0,92	0,260	
Magnesia . .	2,02	0,800	
Nickeloxyd . .	1,83	0,389	
Natron . . .	4,08	1,047	
Kali	1,66	0,282	
	100,00.		

Also ist der Sauerstoff in der Kieselsäure zu dem der drei- und einatomigen Basen = 30,619 : 9,797 : 4,900, oder beinahe wie 30 : 10 : 5 = 3 : 1 : $\frac{1}{2}$, d. h. ein Bisilicat, in welchem die einatomigen Basen halb so viel Sauerstoff enthalten, als die dreiatomigen [2]). Wollte man aus dem Thonerdegehalt die Menge des enthaltenen Labradors berechnen, so würde der gröfste Theil (72 Proc.) für solchen anzunehmen seyn, womit übrigens auch der grofse Alkaligehalt gut

1) C. F. Rammelsberg, Handbuch der Mineralchemie, 1860, S. 928.
2) Vergl. l. c. S. 930.

übereinstimmt; für etwaigen Augit würden kaum 28 Proc. übrig bleiben.

Berechnet man aus den vorstehenden Daten die Bestandtheile der Steineinschlüsse im Tula-Eisen im Ganzen, so erhält man

Nickeleisen	16,70
Chromeisenstein . . .	0,11
Olivin	72,98
Labrador und Augit (?)	10,21
Schwefeleisen . . .	Spur
	100,00.

Die Hauptmasse des Tula-Eisens wurde von mir schon früher untersucht und im Mittel von drei Versuchen, darin gefunden

Schreibersit	0,90
Zinn . .	0,07
Nickel . .	2,63
Eisen . .	96,40.

Die Menge des Schreibersits war zu unbedeutend, um auf ihre näheren Bestandtheile geprüft zu werden, jedoch behalte ich mir diese Untersuchung vor, sowie eine Wiederholung der Nickelbestimmung, welche, namentlich im Vergleich zum Nickelgehalt im metallischen Theile der Steinschlüsse, gar zu niedrig ausgefallen zu seyn scheint.

Moscau, den 8. November 1862.

XIII. *Wellenlänge der Linie A.*

Die Linie *A* am rothen Ende des Spectrums läfst sich, wegen der geringen Lichtstärke daselbst, nur schwer beobachten, und ihre Wellenlänge ist daher unbekannt.

Es schien mir daher interessant, sagt Hr. Mascart in den *Compt. rend. T.* LVI, *p.* 138 diese Wellenlänge mittelst

eines Gitters zu bestimmen. Ich wandte dazu nicht Sonnenlicht an, sondern die wenigst abgelenkte helle Linie der Kalisalze, welche nach den neueren Versuchen des Hrn. Kirchhoff genau mit der Linie *A* zusammenfällt.

Ich bediente mich eines Babinet'schen Goniometers, welches noch 10″ angab, und eines Gitters von etwa 4 Quadratcentm. Oberfläche, getheilt in Vierzigstel-Millimeter. Die Ablenkung der Linie *A* verglich ich mit der der hellen Linie des Natriums. Zur Erlangung einer möglichst hellen Lichtquelle wandte ich verschiedene Verfahren an, namentlich die Verbrennung eines mit Kaliumdämpfen beladenen Wasserstoffgases, wie es, nach den Angaben des Hrn. Foucault, die HH. Wolf und Diacon gethan, und die Verflüchtigung von Chlorkalium im Gebläse von Leuchtgas und Sauerstoff. Das letztere, von Hrn. Debray angegebene Mittel erwiefs sich immer am Besten. Defsungeachtet konnte ich bisher nur das erste Spectrum beobachten, welches den einzelnen Beobachtungen nur einen geringen Grad von Genauigkeit verlieh. Das Mittel aus einer grofsen Anzahl ziemlich übereinstimmender Messungen ergab indefs ungefähr 768 Milliontel eines Millimeters.

Gewöhnlich nimmt man für die Wellenlänge der Linie *A* die Zahl 750 Milliontel-Millimeter an, hergeleitet aus Cauchy's theoretischem Dispersionsgesetz oder einer Interpolationsformel.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Stallschreiberstrafse 47.

1863. ANNALEN №. 3.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXVIII.

I. *Ueber das Laden der Leydener Batterie durch Induction, und über die Entladung der Batterie durch das Inductorium;*
von A. von Oettingen in Dorpat.

Seit der Vervollkommnung der Inductionsapparate, die wir hauptsächlich dem Scharfsinn des berühmten deutschen Mechanikers Ruhmkorff in Paris zu verdanken haben, ist nur sehr wenig über den vorliegenden Gegenstand geschrieben worden. Eine erneute specielle Bearbeitung desselben erscheint um so mehr wünschenswerth, als Apparate von gröfserer Dimension fast in allen physikalischen Laboratorien bereits eingeführt sind, der Werth derselben aber, wie es mir scheint, bisher nicht genug anerkannt worden. In der That kann die gewöhnliche Elektrisirmaschine, deren Behandlung sehr zeitraubend ist, in mancher Beziehung mit Vortheil durch jene ersetzt werden, und die einfache Frage: »wie ladet man eine Batterie durch Induction,« ist allein schon einer sorgfältigen Beantwortung werth. Von erhöhtem Interesse erscheint uns aber dieser Apparat da, wo er ganz neue Erscheinungen darbietet, und bisher verschlossene Gebiete der Forschung uns eröffnet.

Dafs eine so fundamentale Erscheinung, wie das Vorkommen negativer Rückstände bei positiv geladener Batterie so lange Zeit den Physikern entging, das lag lediglich an der Unvollkommenheit der Apparate; und wer mag vorausbestimmen, welche Aufklärungen uns noch durch fortgesetztes Studium der elektrischen Inductionsfunken, der Aureole oder der Erscheinungen in verdünnten Gasen bevorstehen.

Erst zwanzig Jahre sind es her, dafs Masson und Breguet [1]) die ersten Versuche über freie Elektricität an den isolirten Enden einer Inductionsspirale anstellten. Damals gelang es ihnen schon, einem Condensator eine bleibende, wenn auch nur sehr schwache Ladung zu ertheilen. Und vor zehn Jahren noch schrieb Sinsteden [2]) mit gesperrter Schrift, dafs »die glänzenden und knallenden Entladungsfünkchen (einer durch Induction geladenen Flasche), welche zwei Linien lang frei durch die Luft fuhren, eine sechsfache Lage von Schreibpapier unausgesetzt durchbohrten.« Heute gelingt es dagegen, eine beliebig grofse Leydener Batterie in kurzer Zeit auf 8 bis 10 Linien Schlagweite zu laden, und Hr. Ruhmkorff konnte durch einen Inductionsstofs eine Glasplatte von 60 Mm. Dicke durchbohren.

Es darf daher nicht Wunder nehmen, wenn bei der geringfügigen Wirkung der damaligen Instrumente die Beobachtungen *der* Genauigkeit ermangelten, die wir jetzt zu erreichen im Stande sind. Mitunter finden sich auch unzweifelhaft Fehler in den Angaben vor. So schrieb z. B. Sinsteden, auf dessen zahlreiche Versuche ich nicht näher eingehe, da sie nachher von Poggendorff [3]), Grove [4]) und ausführlich von Koosen [5]) besprochen wurden, — noch vor sieben Jahren, dafs beim Laden einer Leydener Flasche »beide Belegungen von jedem Poldrahte des Inductoriums gleichnamig elektrisch würden,« es sey, »als ob die Elektricität ohne Weiteres durch die Glasdicke hindurchgehe« [6]), und weiterhin, »es werde die Flasche nur durch die Differenz der Mengen der von den beiden Polen ungleich übergeführten Elektricitäten bleibend geladen. [7])«

1) De la Rive: *Arch. de l'électricité.* 1842.
2) Pogg. Ann. Bd. 85, S. 468 siehe auch Bd. 69, S. 353.
3) Pogg. Ann. Bd. 94, S. 326.
4) Philos. Mag. (4), IX, 1—4, 1855.
5) Pogg. Ann. Bd. 97, S. 212.
6) Pogg. Ann. Bd. 96, S. 356.
7) Pogg. Ann. Bd. 96, S. 358.

Die vielfachen Bedingungen, die dort weiter angegeben sind, unter welchen allein die Ladung möglich seyn soll, glaube ich ebenfalls nicht näher berühren zu müssen, da auch diese von Koosen [1]) sachgemäfs widerlegt worden sind.

Die letzte über diesen Gegenstand geschriebene Arbeit ist die so eben erwähnte von Koosen vom Jahre 1856. Wir finden hier ausdrücklich erwähnt, dafs die durch Inductionsströme entstandene Ladung, — die übrigens nur geschätzt, und nicht genau gemessen wurde, — sich aus den bekannten Gesetzen der Elektricitätslehre erklären liefse, dafs hiezu eine ungleiche Entfernung der Poldrähte von den Batteriebelegungen, die Sinsteden verlangte, keineswegs nothwendig sey. Auch die Selbstentladung der Batterie durch das Inductorium wird, wenigstens der Erscheinung nach, treffend charakterisirt [2]), die Bedingung dagegen für den Eintritt derselben nicht richtig angegeben, worauf am geeigneten Orte hingewiesen werden wird.

Ich werde in der vorliegenden Abhandlung ausführlich sowohl das Laden der Batterie durch Induction, als namentlich auch die Selbstentladungen durch den Inductionsapparat betrachten, welche letztere mir von besonderem Interesse zu seyn scheinen, indem wir es hier mit Entladungen unter ganz anderen Bedingungen, als gewöhnlich, zu thun haben. Die mannigfachen hier obwaltenden Verhältnisse werde ich versuchen auf Grund der bekannten, und bereits bewährten Gesetze zu erklären, — andererseits werden sich hierbei neue Gesichtspunkte ergeben, die für die Elektricitätslehre nicht ganz unerheblich seyn möchten. Unter anderem verdanke ich die Möglichkeit dieser Untersuchung der Anwendung des Galvanometers, auf welches mich seiner Zeit Hr. Paalzow in Berlin aufmerksam gemacht hat.

Bevor ich vom Laden der Batterie handle, will ich einige Worte über die Inductionsströme vorauschicken.

1) Pogg. Ann. Bd. 97, S. 214.
2) Pogg. Ann. Bd. 97, S. 217.

Das Inductorium, mit dem ich die nachfolgenden Beobachtungen angestellt habe, stammt aus der Werkstatt des Hrn. Ruhmkorff. Die innere Spirale, welche ein Eisendrahtbündel umschliefst, ist ein Kupferdraht von 40 Meter Länge und 2,5 Mllm. Dicke. Die äufsere Spirale ist 60,000 Meter lang und 0,2 Mllm. dick, der Condensator hat eine Oberfläche von 40 Quadratmeter. Der Hammerapparat oder Unterbrecher erlaubt eine nach Wunsch schnellere oder langsamere Aufeinanderfolge von Unterbrechungen des Hauptstroms. Bei der Schliefsung desselben taucht ein gehärteter Stahlstift in reines Quecksilber.

Zur Messung der durch einen Inductionsstofs in Bewegung gesetzten Elektricitätsmenge bediente ich mich desselben Galvanometers, das ich in einer früheren Abhandlung [1]) beschrieben. Auch die Ablesung geschah in derselben Weise.

Verbindet man die beiden Poldrähte des Inductoriums mit denen des Galvanometers, und schaltet in den einen Verbindungszweig einen Funkenmesser ein, so erhält man bei jedem Inductionsstofs eine Ablenkung der Galvanometerscale, deren Gröfse von der Intensität des Hauptstromes und der Beschaffenheit der Funkenstrecke abhängig ist. — Es soll fortan, um die Aufgabe nicht zu compliciren, der Hauptstrom constant gelassen, ebenso am Funkenmesser nur die Distanz der Elektroden, und nicht die Form derselben verändert werden.

Ist der Inductionsdraht geschlossen, so dafs die Kugeln des Funkenmessers sich berühren, so giebt *der Schliefsungsstrom denselben Ausschlag am Galvanometer wie der Oeffnungsstrom*, nur, wie sich von selbst versteht, nach der entgegengesetzten Seite. Sobald aber die kleinste Funkenstrecke sich in der Schliefsung befindet, nimmt der Schliefsungsstrom bedeutend an Intensität ab, und verschwindet bereits ganz bei einer etwas gröfseren Schlagweite. Auch der Oeffnungsstrom wird durch die geringste Funkenstrecke bedeutend geschwächt, bei weiterer Vergröfserung dersel-

1) Pogg. Ann. Bd. 115, S. 519.

ben nimmt er langsam ab, und es wird der Galvanometerspiegel stets abgelenkt, so *lange noch Funken in der Schlagweite erscheinen; bei einer Büschelentladung bleibt er dagegen in Ruhe.*

Eine Relation zwischen der Elektricitätsmenge und der Funkenstrecke aufzustellen hätte keinen Zweck, denn eine Formel könnte hier keinen allgemeinen Werth haben, und müfste schon bei veränderter Form der Elektroden eine andere seyn. Die nachfolgende Tabelle soll blofs davon eine Anschauung geben, in welchem Maafse die Elektricitätsmenge mit Vergröfserung der Funkenstrecke abnimmt.

Schlagweite mm	Inductionsstrom				Schlagweite mm.	Inductionsstrom			
0,0	345.	350.	349.		8,0	77.	78.	75.	
0,5	178.	172.	175.		8,5	73.	73.		
1,0	161.				9,0	71.	73	72.	
1,5	144.	142.			10	68.	68.		
2,0	129.	131	134.	130.	12	60.	59.		
2,5	125.	126.	120.	123.	14	52.	52.	53.	
3,0	112.	113.	114.	112.	16	48.	48.		
3,5	108	108.	108.		18	44.	45.		
4,0	105.	103.	105.	104.	20	40.	37.	40.	
4,5	98.	94.	91.	97.	22	36.	36.		
5,0	96.	96.	93.		24	32.	34.	32.	
5,5	94.	92.	93.		26	27.	25.	28.	
6,0	90.	91.	88.	91.	28	27.	28.		
6,5	89.	88.	87.		30	26.	25,5		
7,0	84.	85.			32	23.			
7,5	83.	82.	79.	79.	34	20.	21.	21.	20,5.

Ich bezweifle sehr, ob durch eine andere Art der Stromunterbrechung constantere Ströme erhalten werden können.

Im Uebrigen verweise ich auf eine ähnliche Untersuchung von Koosen [1]), bei welcher auch verschiedene metallische und flüssige Widerstände in den Schliefsungsbogen eingeschaltet wurden.

Befand sich aufser der Funkenstrecke noch eine Geifsler'sche Röhre im Inductionsdrahte, so wurden die Ströme nur sehr wenig geschwächt. Ich habe an meinem Apparat

1) Pogg. Ann. Bd. 107 S. 197.

bei kleinen Funkenstrecken stets einfach gerichtete, niemals alternirende Entladungen der Art, wie sie Magnus[1]) kürzlich an dem seinigen gezeigt hat, wahrgenommen. Von dem Vorkommen dieser letzteren bei dem Apparate des Berliner physikalischen Cabinets habe ich mich selbst, durch die Güte des Hrn. Professor Magnus, zu überzeugen Gelegenheit gehabt. An dem meinigen erhielt ich solche nur bei grofsen Funkenstrecken und bedeutenden Widerständen, wobei die Lichterscheinungen sehr an Helligkeit abnahmen. Bei der oben angeführten Versuchsreihe war nun der Hauptstrom constant geblieben, mithin auch die inducirte elektromotorische Kraft. Je länger aber der Inductionsfunke, um so geringer war die Elektricitätsmenge, die sich durch die Funkenstrecke hindurch ausglich. Es mufs deshalb, wie auch Koosen schon ausdrücklich bemerkt hat, vorausgesetzt werden, dafs sich ein Theil der an den Poldrähten angesammelten Elektricität vor dem Beginn der Funkenentladung in das Inductorium zurückbewegt, und es erhält dadurch die Erscheinung der evacuirten Röhre eine genügende Erklärung.

Von den soeben hingestellten Gesichtspunkten aus wird es möglich, den Vorgang beim Laden einer Flasche zu verstehen.

I. Das Laden der Leydener Batterie.

Das Schema der nachfolgenden Versuche sieht man in Fig. 1 Taf. VII, wo *J* das Inductorium bedeutet, *D* die Funkenstrecke zwischen dem einen (stets positiven) Zweige desselben und der Batterie. Der andere (negative) Poldraht ist unmittelbar mit der äufseren Belegung und mit einer gutleitenden Erdleitung verbunden, und zwar mit einem Kupferdrahte, der zu den Gasröhren des Hauses geführt war. Um die Ladung der Batterie messen zu können, war ein Draht *s'* von dem Knopf *K* der inneren Belegung zu einem Entladungsapparat bei *F*, den ich am angeführten

1) Berl. Monatsberichte v. J. 1861.

Orte [1]) beschrieben habe, geführt; ein zweiter Draht s'' verband den Auslader F mit der äufseren Belegung A der Batterie und enthielt das Galvanometer G.

Am Hammerapparat wurde nun der Hauptstrom mit der Hand unterbrochen und, sobald ein Inductionsfunke in D erschienen war, der Fallarm F gesenkt und die Elektricitätsmenge der gewonnenen Ladung gemessen. — Ist kein Funke in D erschienen, so ist nach dem Inductionsstofs die Batterie nicht geladen.

Setzen wir wiederum die Intensität des Hauptstroms als constant voraus, so wird die Ladung lediglich von der Capacität der Batterie und der Länge der *Inductionsschlagweite* abhängen. Hierunter verstehe ich die Funkenstrecke D im Gegensatz zur Batterieschlagweite, die als Maafs der Ladung der Batterie gilt und derjenigen Funkenstrecke entspricht, bei welcher die geladene Batterie in einem besonderen Schliefsungsbogen sich entladen würde, die mithin nahezu proportional der Dichtigkeit der Ladung ist.

Wenn wir mit der gröfsten Inductionsschlagweite D anfangen, d. h. da, wo bei gegebener Intensität des Hauptstroms Funken, und nicht mehr Büschel, nach der Batterie überspringen, so wird die letztere stets positiv geladen werden. Verkleinern wir D, so nimmt, wie wir oben sahen, die durch je einen Inductionsstofs hervorgebrachte Ablenkung des Galvanometerspiegels zu, — um so stärker wird jetzt die Batterie geladen werden müssen. Hiemit wächst zugleich die Dichtigkeit auf der mit der Batterie verbundenen Kugel des Funkenmessers D, bis endlich *bei einer gewissen Inductionsschlagweite* D_1 *die Batterie sich rückwärts durch den Inductionsdraht von selbst wieder entladet.* Von $D = D_1$ an abwärts bis $D = 0$ werden die einzelnen Inductionsstöfse immer intensiver, um so stärker wird die Batterie durch je einen Inductionsstofs geladen, um so gewisser mufs die Selbstentladung der Batterie eintreten. Bleiben wir dagegen bei $D = D_1$ stehen, so lehrt der Versuch, dafs bei einer Vergröfserung der Batterie die durch je ei-

1) Pogg. Ann. Bd. 115 S. 518.

nen Inductionsstofs aufgenommene Ladung an Elektricitätsmenge zu-, an Dichtigkeit aber abnimmt, — die Selbstentladung beginnt daher später, d. h. bei $D < D_1$.

In nachfolgender Versuchsreihe wurde nun die Flaschenzahl s variirt und die Ladungen innerhalb derjenigen Gränzen der Inductionsschlagweite gemessen, wo die Selbstentladungen noch nicht stattfanden. Unter der Rubrik ∞ ist die Elektricitätsmenge des »*freien Inductionsstofses*« verzeichnet, d. h. des durch keine Flasche gehemmten Stromes. Hiezu brauchte blofs der Knopf K von der Innenseite der Batterie gelöst und der Fallarm F vor dem Inductionsstofs gesenkt zu werden. Bei $D = 34^{mm}$ begannen bei der angewandten Intensität des Hauptstroms die Funken überzuspringen. Q ist die am Galvanometer beobachtete Elektricitätsmenge, δ die berechnete Dichtigkeit derselben $= \frac{Q}{s}$. Die Flaschenzahl s ist sehr nahe gleich der Capacität der Flaschen, deren jede eine innere Belegung von 0,25 Quadratmeser mafs.

Die durch je einen Inductionsstofs bei verschiedener Batterieoberfläche gewonnene Ladung:

Flaschenzahl	∞		10		7		4		2		1	
Inductions-schlagweite *D*	*Q*		*Q*	*δ*	*Q*	*δ*	*Q*	*δ*	*Q*	*δ*	*Q*	*δ*
34mm	20	20,5	19	1,9	17,5	2,7	16	4,0	15	7,5	11,5	11,5
32	23		21	2,1	20	2,8	19	4,7	16	8,0	13	13
30	25,5	26	23	2,3	21	3,0	20	5,0	17	8,5	14,5	14,5
28	27	28	24,5	2,4	22	3,2	21	5,2	18,5	9,2	15	15
26	27	25	26	2,6	24	3,4	22	5,5	19	9,5	15	15
24	32	34	28	2,8	25,5	3,6	23,5	5,9	19,5	9,7	15,5	15,5
22	36	36	31	3,1	27	3,8	24	6,0	20	10,0	16	16
20	40	37	32	3,2	29	4,1	26	6,5	21	10,5	16,5	16,5
18	44	45	35	3,5	32	4,6	27	6,8	22	11,0	17	17
16	48	48	37	3,7	32,5	4,7	28	7,0	22,5	11,2	17	17
14	52	52	38,5	3,8	35	5,0	29	7,2	23	11,5	—	—
12	60	59	40,5	4,0	36	5,1	30,5	7,6	24	12,0		
10	68	68	42	4,2	37	5,3	32	8,0	25	12,5		
8	77	78	45	4,5	40,5	5,8	33	8,3	26	13,0		
6	90	91	48	4,8	42,5	6,1	34,5	8,6	—	—		
4	105	103	50	5,0	44	6,3	36	9,0				
2	129	131	54	5,4	48	6,8	—	—				
1	161		—	—	—	—						
0,5	178	172										
0	345	350										

Ueber den freien Inductionsstrom hat Koosen [1]) eine theoretische Betrachtung angestellt, um die Abnahme der Elektricität bei Vergröfserung der Funkenstrecke zu erklären. Auf ähnliche Weise läfst sich auch in dem vorliegenden Fall, wo eine Batterie geladen wird, ein Einblick gewinnen.

Die Theorie lehrt, dafs, bei ein und derselben Art, den Hauptstrom zu öffnen, stets ein und dieselbe elektromotorische Kraft inducirt wird, proportional der Abnahme der Intensität des Hauptstroms. — Denken wir uns (Taf. VII Fig. 2) einen Draht a und eine Kugel B mit einander verbunden. In einem Querschnitt s des Drahtes a, den wir uns unendlich dünn vorstellen, sey eine von der Zeit t abhängige elektromotorische Kraft thätig, die wir uns in der Gestalt einer Curve abc (Fig. 2) vorstellen, deren Abscissen also die Zeit und deren Ordinaten die Gröfse der in s stattfindenden elektromotorischen Kraft bedeuten. — Die Kugel wird geladen werden; die sich auf derselben ansammelnde Elektricität wird mit der Zeit an Dichtigkeit zunehmen und im Drahte a eine der ursprünglichen entgegenwirkende elektromotorische Kraft erzeugen. So lange jene überwiegt, bewegt sich die Elektricität nach der Kugel B hin, mit einer Intensität, proportional der mit der Zeit sich fortwährend verändernden Differenz der elektromotorischen Kräfte in s.

Ist die Capacität von B gering, so wächst die entgegenwirkende Kraft rasch an und mag, etwa zur Zeit $t = af$, gleich der ursprünglichen Kraft in s werden. So lange aber die letztere noch ansteigt, und daher noch weiter Elektricität nach B hinfliefst, mufs auch das Potenzial von B auf den Punkt s zunehmen. Erst beim Maximum zur Zeit $t = ah$ tritt Gleichgewicht ein, welches fortbestehen würde, wenn die elektromotorische Kraft in a constant $= bh$ bliebe. In unserem Falle aber nimmt sie ab, es tritt somit eine entgegengesetzte Bewegung ein, die um so stärker seyn wird, je schneller die ursprüngliche Kraft sinkt.

1) Pogg. Ann. Bd. 107, S. 193.

Denken wir uns die Kugel *B* gröfser, so werden wir jetzt in entsprechenden Zeitmomenten geringere Potenzialwerthe auf der Kugel *B* finden, da das Potenzial auf einen Punkt in *a* umgekehrt proportional ist der Capacität von *B*. Entsprechend langsamer wächst mithin jetzt auch die entgegenwirkende elektromotorische Kraft. Es kann selbst der Fall eintreten, dafs bei dem Maximum *bh* die ursprüngliche Kraft noch bedeutend die andere überwiegt. Die Elektricität wird mithin fortfahren, nach *B* zu fliefsen. Je gröfser *B*, um so später, d. h. *bei um so gröfserer Elektricitätsmenge*, aber zugleich *um so geringerer Dichtigkeit derselben*, tritt die momentane Gleichgewichtslage ein, — und wenn *B* unendlich grofs ist, so wird die gesammte durch den Inductionsstofs in Bewegung gesetzte Elektricität sich auf der Kugel *B* befinden, und das Gleichgewicht also erst dann eintreten, wenn die ursprüngliche elektromotorische Kraft in *a* unendlich klein oder 0 geworden. Wenn umgekehrt *B* immer abnimmt, so wird die aufgenommene Elektricitätsmenge auch geringer werden, aber die von dem Potenzial von *B* auf *s* erzeugte elektromotorische Kraft wird nicht unbegränzt wachsen können, sondern sie erreicht einen Maximalwerth $= bh$, der, auch wenn *B* noch kleiner und zuletzt unendlich klein wird, derselbe bleibt.

Denken wir uns jetzt die Kugel *B* durch eine Batterie ersetzt und den Draht *a* als den positiven Zweig eines Inductoriums, so wird der Verlauf ganz derselbe seyn, nur dafs jetzt, sobald die positive Elektricität in die Flasche strömt, sogleich negative an der äufseren Belegung gebunden wird, während abgestofsene positive in den Erdboden fliefst, oder auch mit der aus dem Inductorium herbeiströmenden negativen sich neutralisirt. Nehmen wir weiter an, eine Luftstrecke befinde sich zwischen dem Poldrahte *a* und der Batterie, so tritt zunächst ein bedeutender Unterschied dadurch hervor, dafs der Inductionsstrom geschwächt und die Elektricität erst bei einer gewissen Dichtigkeit im Stande seyn wird, die Luftstrecke zu durchbrechen. Sobald dieses aber einmal geschehen, so wird der gebildete Funken-

kanal, der Erfahrung gemäfs, die Elektricität ähnlich wie ein metallischer Draht leiten (wir haben wenigstens noch kein Mittel, uns eine andere Vorstellung zu verschaffen), bis die Stromintensität 0 geworden und die Batterie die höchstmögliche Dichtigkeit der Ladung erreicht hat. Aus der Thatsache aber, dafs eine gewisse Elektricitätsmenge in der Batterie bleibt und sich nicht durch die bereits vorgebildete Funkenstrecke hindurch wieder entladet, wie die Kugel *B* es that, wenn sie mit dem Drahte *a* fest verbunden war, aus dieser Thatsache schliefse ich, dafs eine vom elektrischen Funken durchbrochene Luftstrecke sich *nicht* wie ein metallischer Leiter verhält, denn sonst müfste, sobald die Elektricität nicht mehr zuströmt, die Batterie sofort sich wieder entladen. Dieses geschieht allerdings, aber nur wenn *die Dichtigkeit der Ladung eine ganz bestimmte Höhe erreicht.* Diese Gränze wird, wie wir in unseren Versuchen bestätigt finden, bei kleiner Oberfläche früher, d. h. bei gröfserer Schlagweite, eintreten müssen [1]).

Da, wo in der Tabelle die Reihe für eine bestimmte Flaschenzahl abgebrochen ist, war dieser Moment erreicht; verkleinerte man die Schlagweite noch weiter, so wurden dadurch die Elektricitätsmengen vermehrt, — um so gewisser mufste also dann die Selbstentladung der Batterie erfolgen.

In unserer Versuchsreihe werden wir nun verstehen, weshalb die in der Batterie angesammelte Elektricitätsmenge stets kleiner ist, als die des freien Inductionsstofses. Wir sehen, dafs dieselbe um so *kleiner*, aber auch um so *dichter* ist, je *geringer* die Batterieoberfläche. Nach dem Vorhergegangenen ist es ebenso leicht zu begreifen, dafs die Elektricitätsmenge der gewonnenen Ladung sich um so mehr der des freien Inductionsstofses nähert, je gröfser die Inductionsschlagweite *D* ist.

1) Isolirt man die Poldrähte des Inductoriums, so entspricht die Elektricitätsbewegung dem oben besprochenen Falle der unendlich kleinen Capacität der Batterie, oder der Kugel *B*; verbindet man die beiden Zweige mit der Erde, so entspricht das einer unendlich grofsen Capacität von *B*.

Beiläufig verhält sich, wie aus vorliegender Versuchsreihe zu schliefsen wäre, die Dichtigkeit der durch einen Inductionsstofs gewonnenen Ladung bei einer gewissen Oberfläche zu der halben Oberfläche nahezu wie 5 : 8.

Wurde bei der Schlagweite $D = 16^{mm}$ die Intensität des Hauptstroms vermehrt, so wuchs, bei zwei Flaschen z. B., die Elektricitätsmenge der gewonnenen Ladung, deren Dichtigkeit oben = 11,2 beobachtet wurde, allmählich an, bis bei einer gewissen Intensität des Hauptstroms die Selbstentladung eintrat. Das Maximum der Ladung betrug aber 34, deren Dichtigkeit mithin $\frac{34}{2} = 17$; d. i. dieselbe Dichtigkeit, wie die des Maximums bei einer Flasche.

Eine höhere Ladung erreicht man auch durch zwei- oder mehrmaliges Oeffnen des Hauptstroms. Bei jedem neuen Stofs wird dann die, die Funkenstrecke durchlaufende Elektricitätsmenge kleiner als beim vorhergehenden, und zwar um so kleiner, je schneller die Dichtigkeit an der mit der Batterie verbundenen Kugel des Funkenmessers anwächst, d. h. je kleiner die Batterie ist. Denn je stärker diese bereits geladen, um so dichter mufs die Elektricität auf der anderen Kugel des Funkenmessers seyn, um dieselbe Schlagweite zu durchbrechen.

Bei einer bestimmten Dichtigkeit kann mithin das Ueberspringen der Funken auch aufhören; die Ladung der Batterie hat dann für diese Intensität des Hauptstroms das Maximum erreicht. Da nun, sowohl jetzt, als auch in dem anderen Falle, wo die Gränze der Ladung bei einer gewissen Funkenstrecke durch den Moment des Zurückgehens ins Inductorium bedingt wird, nur die Dichtigkeit der Ladung maafsgebend ist, so folgt, »*dafs das Maximum der Schlagweite, bis zu welcher eine Batterie bei einer bestimmten Inductionsschlagweite geladen werden kann, unabhängig von der Oberfläche,* oder allgemeiner *von der Capacität der Batterie ist.*« Je gröfser diese, um so mehr Stöfse werden erforderlich seyn, dieses Maximum der Schlagweite zu erreichen [1]).

1) Koosen sagt (Pogg. Ann. Bd. 97, S. 222): »Das Maximum der Dichte

Bestimmen kann man dieses Maximum der Schlagweite am einfachsten, wenn man die Batterie mit einem besonderen Schliefsungsbogen versieht, der einen zweiten Funkenmesser enthält. Ich habe jedoch ein anderes Verfahren vorgezogen, bei welchem ich zugleich die Elektricitätsmenge jedes einzelnen zur Batterie hinzukommenden Inductionsstofses beobachten konnte.

Nach dem früher angegebenen Schema (Taf. VII Fig. 1) wurde die Ladung gemessen, die man durch je ein, zwei, drei usw. Stöfse erhielt, bis man diejenige Anzahl erreicht hatte, bei welcher die Selbstentladung der Batterie in das Inductorium beginnt, ein Moment, der sich nicht allein durch die Messung am Galvanometer, sondern auch, wie bekannt [1]), durch das flammige Aussehen des Funkens sogleich kundgiebt.

der Elektricität, welche man an den Belegungen einer Guttaperchabatterie mittelst der Inductionsmaschine anhäufen kann, *nimmt ab*, wenn *die Flächengröfse* der Batterie *zunimmt*; es mufs also eine bestimmte Gröfse geben, bei welcher die Menge der überhaupt angeführten Elektricität ein Gröfstes ist.«

Gleich darauf heifst es weiter, »dafs beim Laden mit der Elektrisirmaschine die Menge der Elektricität, welche eine Flasche aufzunehmen vermag, *proportional der Belegungsfläche* sey.« Wenn nun in letzterem Falle von den stärkeren Verlusten durch Zerstreuung bei gröfseren Batterien abgesehen wird, so bleibt in der That gar kein Grund für das zuvor von Koosen ausgesprochene Gesetz übrig. Es giebt allerdings einen Nebenumstand, von dem in unserer obigen Deduction abgesehen wurde, der bei einer Ladung mit wenigen Stöfsen eintritt. Hiebei kann allerdings bei kleiner Batterieoberfläche das Maximum dadurch gröfser werden, dafs die elektromotorische Kraft in *a* andauert und die Selbstentladung durchs Inductorium verhindert, ein Unterschied, der indefs nur bei grofser Intensität des Hauptstroms und bei geringer Schlagweite bedeutend werden kann.

1) Pogg. Ann. Bd. 97, S. 217.

Schlagweite *D*	Freier Inductionsstofs	Ladung der Batterie durch mehrere Inductionsstöfse.													
		Anzahl der Inductionsstöfse	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	19	20
1,8	114		—												
2,0	111		42,5	—											
2,7	101		39,5	—											
3,0	95		39	62	—										
4,7	73		37	59	76	—									
5,2	70		36	58	74	88	—								
6,7	67		35	58	73	87	—								
8,3	65		34	57	74	89	103	—							
9,6	64		34	57	73	88	102	111	—						
11,2	60								119	124	—				
13,1	52		32	49	66	82	93	104	114	123	131	139	147	—	
18,0														172	—

Die Beobachtungen jeder Horizontalreihe wurden da abgebrochen, wo keine bleibende Ladung mehr gewonnen werden konnte. Es war eine solche z. B. durch *eine* Unterbrechung des Hauptstroms — von der angewandten Intensität desselben — nicht mehr möglich bei einer Schlagweite von $1,8^{mm}$ [1]). Bei $D = 2,0^{mm}$ brachte der zweite Inductionsstofs die Selbstentladung hervor, bei $D = 3,0^{mm}$ der dritte usw. Bei $D = 18^{mm}$ dagegen wurde das letzte Maximum durch 19 Inductionsstöfse erhalten. Vergröfserte man die Schlagweite, so hörte das Ueberspringen der Funken auf, und das entsprechende Maximum hätte durch Erhöhung der Intensität des Hauptstroms erreicht werden können.

Man übersieht aus der vorliegenden Versuchsreihe, wie jeder neu hinzukommende Stofs eine geringere Elektricitätsmenge der Batterie zuführt, als der im vorhergehenden; so z. B. bei $D = 13,1$; wo diese Elektricitätsmengen folgende sind:

32; 17; 17; 16; 11; 11; 10 9; 8; 8; 8; oder bei
$D = 9,6$; 34; 23; 16; 15; 14; 9.

Kommt es also, je nach dem Zweck der Versuche, darauf an, eine Batterie bis zu einer *bestimmten* Schlagweite zu laden, so müfste man Mittel aufsuchen, die durch die letzten Stöfse zur Ladung hinzugeführten Elektricitätsmengen möglichst zu verringern.

Ein formulirtes Gesetz für die soeben mitgetheilten Beobachtungen zu suchen, wäre zwecklos, da schon ein anderer Durchmesser der Kugeln am Funkenmikrometer, sowie eine Veränderung der Batterieoberfläche einen anderen Gang der Zahlen bedingen müfste.

Auf diesem Wege habe ich aber die Dichtigkeit zu bestimmen versucht, die dem Maximum der Ladung entsprach, um wo möglich eine einfache Relation zwischen dieser und der angewandten Funkenstrecke zu finden. Aus zahlreichen Beobachtungen wurde die nachfolgende Tabelle mit

1) Durch den Schliefsungsstrom, der bei dieser Schlagweite noch Funken gab, gelang es, die Batterie bis zu einer Ablenkung des Galvanometerspiegels $= -20$ zu laden.

doppeltem Eingange zusammengestellt, indem bei verschiedener Oberfläche die Maxima der Ladungen beobachtet, die Elektricitätsmengen derselben durch die Anzahl der Flaschen dividirt, und die so erhaltenen Dichtigkeiten an ihrem Ort verzeichnet wurden. Beispielsweise waren die bei 20^{mm} Schlagweite und resp. 8, 6 und 3 Flaschen beobachteten Maxima 51; 39,5; 19,5. Bei erhöhter Intensität des Hauptstroms trat, indem dadurch die Ladung stieg, die Selbstentladung ein; die zu verzeichnenden Dichtigkeiten waren mithin: $\frac{51}{8} = 6,4$; $\frac{39,5}{6} = 6,6$; $\frac{19,5}{3} = 6,5$.

Unter der letzten Rubrik dagegen findet man die nach der hypothetischen Formel $\delta = a\sqrt{D}$ berechneten Dichtigkeiten des Maximums, wo D die Inductionsschlagweite und a eine Constante bedeutet.

Maxima der Dichtigkeit, erhalten durch

Schlagweite	bei der	je einen Inductionsstofs									mehrere Inductionsstöfse	die Formel
D	Oberfläche:	8	7	6	5	4	3	2	1	$\frac{1}{3}$	8	$\delta = a\sqrt{D}$
0,3mm		2,3				2,4		2,7				2,45
0,4		3,0				2,9						2,84
0,5			3,3									3,17
0,6				4,0		4,5		4,3	3,5			3,48
0,7							4,0					3,77
0,9					4,6							4,27
1,2						5,4		5,2				4,90
1,3		5,6										5,13
1,4									5,6			5,32
1,6		5,7										5,69
1,7			5,8									5,86
2,0		6,4		6,6			6,5				6,5	6,36
2,5					7,5			7,5	7,5			7,11
3,0						8,1					7,9	7,8

3,5						8,1					8,4	8,4
4,0											9,0	9,0
4,5										9	9,4	9,5
5,0		9,5						9,0			10,7	10,0
5,5											11,4	10,5
6,0			10,5								11,6	11,0
6,5					10,8							11,4
8,0				10,8							12,6	12,7
8,5											13,0	13,1
9							13,2				13,5	13,5
11										15,2	15,2	14,9
12											16,9	15,6
14											18,5	16,9
18								17			21,3	19,0
24									24		25	22,0

Die Zahlen einer jeden Horizontalreihe stimmen gut mit einander überein, und da auch die Abweichungen von den nach der Formel berechneten Werthen nur gering sind, so dürfen wir schliefsen:

»*Die Dichtigkeit der Elektricität, bei welcher eine Selbstentladung der Batterie eintritt, ist proportional der Quadratwurzel aus der Länge der durchbrochenen Inductionsschlagweite*« und hieraus ergiebt sich ferner das für den practischen Zweck des Ladens durch Induction nützliche Gesetz:

»*Das Maximum der Dichtigkeit, bis zu welcher man eine Batterie bei einer gewissen Inductionsschlagweite laden kann, ist proportional der Quadratwurzel aus der letzteren.*«

Hat man also für irgend eine Inductionsschlagweite das Maximum der Ladung gefunden, so kann man nur bei einer mindestens vierfachen Inductionsschlagweite die doppelte Höhe derselben erreichen; — und anders wiederum: Wenn eine gewisse Dichtigkeit gerade eben genügt, eine durch den Inductionsstofs vorgebildete Funkenstrecke rückwärts zu durchbrechen, so ist mindestens die doppelte Dichtigkeit erforderlich, eine vorgebildete Funkenstrecke von vierfacher Länge zu durchbrechen.

Die Form dieses Gesetzes, wie sie zuerst oben ausgesprochen wurde, scheint mir die wichtigere zu seyn, — denn sie findet auch bei den gewöhnlichen Entladungen einer Batterie Anwendung. Durch die Beschaffenheit des Schliefsungsbogens können die mannigfachsten Arten von alternirenden Entladungen ermöglicht werden, und es wäre denkbar, dafs stets ein und dieselbe Formel

$$\delta = a\sqrt{D}$$

den Moment bedingte, wo eine alternirende Entladung unterbrochen würde. In meiner früheren Abhandlung habe ich bereits darauf aufmerksam gemacht, dafs eine jede Periode bei einer ganz bestimmten und von der Schlagweite abhängigen Dichtigkeit der Rückstände abbricht [1]). Je kleiner der Widerstand, bei um so geringerer Dichtigkeit konn-

1) Pogg. Ann. Bd. 115, S. 522.

ten neue Alternationen beginnen. Vorausgesetzt nun, die Formel $\delta = a\sqrt{D}$ wäre allgemein gültig, so müfste a je nach dem Widerstand seinen Werth ändern [1]). Diese Constante a, die in den vorliegenden Versuchen für die hier gewählten Maafseinheiten den Werth 4,5 erhielt, ist offenbar eine Function von der Temperatur des Funkens, und würde vielleicht auch dann sich ändern, wenn man die Luft in der Funkenstrecke durch ein anderes Gas ersetzte.

Ob ein solches Gesetz, wie wir soeben gefunden, dessen innere Nothwendigkeit sich übrigens für jetzt nicht einsehen läfst, auch für eine andere Form der Elektroden, als eine kugelförmige gelte, habe ich nicht geprüft [2]).

1) Derselbe Werth $a = 4{,}5$ pafst ziemlich gut für den Beginn einer neuen Periode bei dem Widerstande der Col. 1 auf S. 520 des Bandes 115 dieser Ann., — sowie $a = 2{,}6$ für die Col. 2 ebendaselbst. Der Widerstand der Col. 1 ist übrigens dieselbe Inductionsspirale (mit Eisenkern), deren wir in dieser Abhandlung uns bedient haben. Bei den unvermeidlichen Fehlern, die jenen Versuchen noch anhaften, glaube ich diesen Gegenstand nicht ausführlicher berühren zu dürfen.

2) Es erscheint hier nothwendig, auf die von Koosen gemachten Bemerkungen über den vorliegenden Gegenstand näher einzugehen. Koosen sagt (Pogg. Ann. Bd 97, S. 218): »Die Selbstentladung der Batterie mufs immer erfolgen, sobald die Dichte der Elektricität am Ende des Zuleitungsdrahtes (*Dk* in unserer Fig. 1 Taf. VII) derjenigen Schlagweite entspricht, welche der Entfernung des Poldrahtes von dem Zuleitungsdrahte gleichkommt.« Wir haben gesehen, dafs die Selbstentladung viel früher eintritt. In der That habe ich solche durch eine Schlagweite von 110 Millimeter hindurch selbst beobachtet. Koosen übersieht in seiner Betrachtung vollkommen, dafs die Selbstentladung durch eine bereits vorgebildete Funkenstrecke hindurch stattfindet. Weiter heifst es a. a. O.: »dafs, wenn die Dichte der Elektricität nicht diejenige Gröfse erreicht, welche der dieser Entfernung *gleichkommenden* Schlagweite entspricht, eine Ausgleichung auf anderem Wege als durch den Inductionsdraht stattfinden mufs.« Die Batterie wird dann (S. 218) mit einem zweiten Schliefsungsbogen, der eine Funkenstrecke enthält, versehen, und da heifst es: »war diese Funkenstrecke kleiner, als diejenige zwischen dem Poldrahte und der Belegung« (d. h. kleiner als die Inductionsschlagweite), »so konnte die Entladung der Batterie immer nur durch jene, nie durch den Inductionsdraht erfolgen.«

Durch das Gesetz, das wir soeben aus unseren Beobachtungen gefolgert, findet sich diese Behauptung widerlegt.

In der letzten Tabelle wird man manche Zahlen angegeben finden, die weniger gut mit den berechneten stimmen; allein ich habe solche mitzutheilen mich nicht gescheut, denn es sind derartige Schwankungen fast eine Nothwendigkeit bei der vorliegenden Art der Versuche.

Gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. Paalzow habe ich längere Zeit daran gearbeitet, möglichst constante Ladungen zu erhalten. Mir scheint es indeſs, als könne das Inductorium in dieser Beziehung niemals die gewöhnliche Elektrisirmaschine verdrängen, sobald es sich um messende Versuche handelt. Je kleiner die Batterieschlagweite, oder, was dasselbe wäre, die Ladung ist, die erreicht werden soll, um so unzuverlässiger wird das Laden durch Induction. Die Intensität des Hauptstroms muſs dann möglichst geschwächt werden. Die Vorsichtsmaſsregeln, die man zur Vermeidung des stoſsweisen und heftigen Einströmens gröſserer Elektricitätsmengen anwenden kann, bestehen hauptsächlich in einer Einschaltung von möglichst viel flüssigen Widerständen. Allerdings wird dadurch das erreichbare Maximum der Ladung bedeutend herabgesetzt.

Eine sehr zweckmäſsige und zugleich ganz einfache Construction für flüssige Widerstandssäulen ist folgende (Fig. 3 Taf. VII) zwei Glastöpfchen F_1 und F_2 werden mit doppeltdurchbohrten Kautschukpfropfen verschlossen. Ein beliebig langes Glasrohr *R*, von 0,1 bis 2^{mm},5 innerem Durchmesser, nach Belieben mehrmals eingebogen, wird mit seinen beiden Enden in je eine Durchbohrung der beiden Pfropfen gebracht und reicht beiderseits bis nahe an den Boden. In die zweite Durchbohrung des einen Töpfchens wird ein Trichter *T* eingesteckt, in das andere Töpfchen ein gebogenes Saugrohr *S*. Die Flüssigkeit (Wasser, verdünnte Schwefelsäure oder Alkohol), welche durch den Trichter *T* eingegossen und, falls sie nicht in *R* steigt, durch Saugen an der Röhre *S* weiter befördert werden kann, ist auf diese Art gegen Verdunstung, Verunreinigung durch Staub und dergleichen vortrefflich geschützt. Zwei Platinbleche p_1 und p_2 tauchen in die Flüssigkeiten und gestatten vermittelst

der angelötheten Platindrähte k_1 und k_2 die Einschaltung in jeden beliebigen Stromzweig. Eine solche Widerstandssäule hatte sich bei mir ein ganzes Jahr gut erhalten.

Ganz vorzüglich eignet sich das Inductorium als Elektrisirmaschine zu solchen Versuchen, wo es auf eine ganz bestimmte Ladung der Batterie nicht ankommt. Will man die Höhe derselben ermitteln, so schalte man in den Schliefsungsbogen statt des Funkenmessers einen Entladungsapparat ein, und messe die erhaltene Ladung genau mit dem Galvanometer. Schätzen läfst sie sich, wie wir gesehen haben, schon durch die Anzahl von Inductionsstöfsen. Beiläufig ist eine gute Erdleitung stets nothwendig.

Zum Schlusse dieses Abschnittes will ich nur noch erwähnen, dafs ich auch mit zwei Funkenstrecken zwischen der Batterie und dem Inductorium Versuche angestellt habe. Meine Beobachtungsreihen theile ich indefs hier nicht mit, da das Resultat sich einfach folgendermafsen zusammenfassen läfst:

Sowohl der freie Inductionsstofs, als auch die durch denselben hervorgebrachte Ladung der Batterie ist um ein weniges schwächer, als wie sie es bei einer einzigen Funkenstrecke seyn würde, deren Länge gleich der Summe der beiden anderen wäre. Sobald aber zwei Funkenstrecken sich zwischen Inductorium und Batterie befinden, so ist eine jede Veränderung der Länge der beiden Schlagweiten ohne Einflufs, so lange nur ihre Summe constant bleibt, sowohl wenn beide Funkenstrecken in dem einen Verbindungsarm, als auch dann, wenn die eine zwischen dem positiven Zweige und der inneren Belegung, und die andere zwischen dem negativen Zweige und der äufseren Belegung eingeschaltet ist.

II. Selbstentladung der Leydener Batterie durch das Inductorium.

Wir hatten oben gesehen, dafs bei einer gewissen Intensität der Inductionsströme eine Selbstentladung der Batterie rückwärts durch das Inductorium hindurch eintritt.

Wir besitzen hier ein Mittel, die Ladung ganz unabhängig von der Schlagweite zu machen; wir können verhältnifsmäfsig schwache Entladungen mit geringer Elektricitätsmenge bei sehr grofsen Schlagweiten, und umgekehrt die stärksten Entladungen bei sehr kleinen, ja sogar solche ganz ohne Schlagweite erhalten.

Zweierlei Umstände sind hier dagegen besonders zu beachten: der Entladung der Batterie geht erstens unmittelbar die Ladung durch denselben Schliefsungsbogen voraus, und zweitens findet die Entladung durch eine, durch den Inductionsstrom vorgebildete Funkenstrecke statt. Die Bedingungen für den Beginn der Entladung sind mithin hier ganz andere, wie gewöhnlich; hat dieselbe aber einmal begonnen, so wird im Weiteren der Verlauf eben nur durch die Verschiedenheit der Funkenstrecke modificirt. Wir könnten also hier in weitesten Gränzen den Einflufs dieser letzteren kennen lernen.

Beobachtungen am Schliefsungsbogen selbst anzustellen, würde, aus dem zuerst angeführten Grunde, kaum möglich seyn; allein es genügt, den Rückstand nach einer jeden Entladung zu beobachten, um den Verlauf derselben zu übersehen und sich auf diese Weise zugleich von dem Ladungsstrom unabhängig zu machen.

In meiner früheren Abhandlung habe ich gezeigt, dafs unter den gewöhnlichen Verhältnissen bei einem Widerstande von 60000 Meter (mit Eisenkern) bei kleinen Schlagweiten die Entladungen einfach gerichtet waren, bei einer solchen von $1^{mm},35$ zweifach, und bei $4^{mm},72$ dreifach wurden (Pogg. Ann. Bd. 115, Tabelle zu S. 520 Col. 1). Ich werde nun wiederum mit Hülfe der Rückstandsbeobachtungen nachweisen, dafs man auch Entladungen mit 4, 5, 6 und 7 Alternationen, wobei dieselbe Spirale, nämlich die unseres oben beschriebenen Inductoriums, den Schliefsungsbogen bildet, erhalten kann. Aus theoretischen Gesichtspunkten wird sich alsdann da, wo die Möglichkait aufhört, die Rückstände zu beobachten, später herausstellen, dafs die Anzahl von Alternationen noch bedeutend zunehmen

kann, und zuletzt, wenn gar keine Funkenstrecke mehr im Schliefsungsbogen sich befindet, selbst bis ins Unendliche strenggenommen zunehmen mufs.

Bevor ich noch etwas von der Möglichkeit eines negativen Rückstandes bei positiv geladener Batterie wufste, stellte ich folgende Versuchsreihe an. Sowie früher die Ladung, wurde jetzt, nach stattgehabter Selbstentladung, der Rückstandswerth durch die Ablenkung des Galvanometerspiegels ermittelt (s. das Schema der Fig. 1).

Rückstände einer Flasche von 0,25 Quadratmeter Belegung nach der Selbstentladung durch das Inductorium.

Inductions-schlagweite *D*	Freier Inductionsstofs			Rückstand		
1,0mm	87	90	87	+ 5	+ 5	+ 5
2,0	68	71		+ 2,5	+ 2,5	+ 3,0
3,0	58	59		— 5	— 6,5	— 6,5
3,5	58			— 5	— 6	
4,0	56			— 5		
4,5	54			— 4,5		
5,0	51			— 4,5		
5,5	48			— 4,0		
6,0	45			— 3,0		
6,5	42			— 3,0		
7,0	41			— 2,8		
7,5	40			— 2,7		
8,0	39			— 2,5		
8,5	35			— 2,5		bleibende
9,0	32			+ 11	+ 12	positive
9,5	32			+ 11	+ 11	Ladungen
10	31			+ 10,5	+ 11	der
etc.	etc.			etc.		Flasche

Verfolgen wir die Reihe von unten auf, so beginnt bei $D = 8{,}5$ die Selbstentladung der Batterie; der Rückstand ist hier *negativ*, nimmt bei zunehmender Schlagweite an Elektricitätsmenge zu, bis er bei 2mm Schlagweite plötzlich das Zeichen ändert und dann wieder zunimmt. Um einen sicheren Einblick in den Zusammenhang dieser Beobachtungen zu gewinnen, erschien es zunächst nothwendig, die Verhältnisse zu variiren, namentlich die Intensität des Haupt-

stroms zu vergröfsern und die Oberfläche der Batterie zu verändern.

Doch stellte ich zuvor noch folgenden sehr belehrenden und *a posteriori* wohl begreifbaren Versuch an: Ich schaltete ein zweites Galvanometer ein in den Ladungszweig *Dk* (Fig. 1 Taf. VII) und fand, dafs die *Ausschläge an beiden Galvanometern vollständig identisch* waren, obgleich doch *ganz verschiedene* und nicht einmal gleichzeitige Ströme an denselben beobachtet wurden, nämlich zuerst an dem in *Dk* der Ladungsstrom und daranf, nach Senkung des Fallarms *F*, an dem andern Galvanometer der Entladungsstrom. Der Theorie nach mufs das auch so seyn, denn dieselbe Elektricitäts*menge,* die zuerst die eine Galvanometerspirale durchflofs, brachte nachher bei der Entladung den Ausschlag am andern hervor. In diesem Versuche möchte ich aber einen experimentellen entscheidenden Beweis sehen für die Güte des Galvanometers als Mefsinstrument, — denn in der That: an Dauer und Art verschiedenere Entladungen kann man kaum angeben, als den inducirten Ladungsstrom und den Entladungsstrom in einer kurzen Nebenschliefsung. Und noch mehr: auch wenn die Batterie sich durch die Inductionsschlagweite *D* hindurch wieder entladen hatte, auch dann waren die Ablenkungen an beiden Galvanometern einander gleich, obgleich einerseits eine schwache Entladung in der Nebenschliefsung, in dem Arme *Dk* dagegen die Differenz zweier Ströme, eines Ladungsstromes und des ihm entgegen gerichteten Entladungsstroms, beobachtet wurde. *Mochte der letztere aus noch so vielen Alternationen bestehen, die Ablenkung gab richtig den Ueberschufs nach der einen oder andern Seite an; war der Rückstand negativ, so war es auch die Ablenkung im Ladungszweige Dk.*

Während der nachfolgenden Versuchsreihe wurde die Intensität des Hauptstroms möglichst constant erhalten. Die Flaschenzahl ∞ repräsentirt wiederum den freien Inductionsstrom. (Hier folgt die Tabelle.)

Eine bleibende Ladung der Batterie wird, wie wir auch schon früher sahen, bei um so kleinerer Schlagweite ge-

Zu Seite 394.

i veränderter Schlagweite.

Schlagweite / Flaschenzahl	3	2	1

wonnen, je gröfser die Batterieoberfläche. Gehen wir von den gröfseren zu den kleineren Schlagweiten allmählig vor, so erkennen wir einen gesetzmäfsigen Gang der Rückstände. Da wo die Selbstentladungen beginnen, ist der Rückstand *stets negativ*, und zwar mit der Oberfläche an Elektricitätsmenge zunehmend. Nachdem ein Maximum erreicht ist, tritt plötzlich, wie durch römische Ziffern angedeutet ist, eine Periode *positiver* Rückstände auf, dann folgt wiederum eine *negative*, dann eine *positive* Periode u. s. f. Je kleiner die Batterieoberfläche, um so ausgedehnter sind die Perioden, um so kleiner die absolute Menge des Rückstandes. Bei einer Flasche übersieht man deutlich sieben verschiedene Perioden, und zwischen der Schlagweite 0,0 und 0,1 könnten noch mehrere vorhanden seyn. Dieser Gang der Beobachtungen findet eine Erklärung in folgender Betrachtung:

Durch den Inductionsfunken findet eine Erwärmung und Verdünnung der Luftstrecke zwischen den Elektroden statt, die, wie wir gesehen haben, eine Selbstentladung der Batterie veranlafst bei einer *geringeren* Dichtigkeit der Elektricität, als wenn die Luftstrecke nicht bereits vorgebildet wäre. Es entladet sich die Batterie, und zwar so, dafs sie, während die Elektricität zurück in das Inductorium fliefst, nicht blofs alle positive Elektricität verliert, sondern sich, wie in meiner Abhandlung bereits nachgewiesen wurde, bis auf einen gewissen Bruchtheil *m* der ursprünglichen Ladung, jetzt mit der entgegengesetzten Elektricität ladet. Nun tritt ein Moment des Gleichgewichts ein, nach welchem sofort die entgegengesetzte Bewegung beginnt, die mit einer positiven Ladung der Batterie endigt. Nach wiederum eingetretener Gleichgewichtslage fängt eine neue Alternation an, bei welcher die positive Elektricität in der ursprünglichen Richtung sich bewegt u. s. f., — bis die immer kleiner werdenden Maxima der Ladungen im Moment des Gleichgewichts nicht mehr im Stande sind, die Funkenstrecke zu überwinden. *Die Dichtigkeit, die hiezu nothwendig ist, ist dieselbe für die einzelnen Alternationen, wie für den Beginn der Selbstentladungen,* wie man sich überzeugt, wenn

man die hier beobachteten Maxima der Ladungen oder der Rückstände hinsichtlich ihrer Dichtigkeit mit den Werthen der vorletzten Columne der Versuchsreihe auf S. 386 vergleicht.

Bei jeder beliebigen Oberfläche kann deshalb *beim Beginn* der ersten Periode immer nur eine *einfache* Entladung stattfinden, weil, gleich nach Vollendung der ersten Alternation, die in der Batterie angesammelte negative Ladung niemals die Dichtigkeit besitzt, die zur Durchbrechung der vorgebildeten Funkenstrecke erforderlich ist. Sie beträgt factisch nur den dritten Theil der Dichtigkeit der ursprünglichen Ladung, welche selbst gerade eben im Stande war, die Entladung zu veranlassen. Es beginnt z. B. die bleibende Ladung der Batterie von 8 Flaschen bei $D = 4,4$ mit einer Dichtigkeit $\frac{76}{8} = 9,5$. Die erste während der Selbstentladung auftretende negative Elektricitätsmenge ist hier $= -27$, deren Dichtigkeit mithin blofs 3,4. Diese genügt bei weitem nicht mehr, die bedeutende Funkenstrecke rückwärts zu durchbrechen; *daher bleibt die Batterie negativ geladen, und es wird gleich das erste negative Maximum als Rückstand beobachtet.*

Dieser steigt nun aber weiter in dem Maafse an, als die Schlagweite *verringert*, und dadurch die *ursprüngliche Ladung* der Batterie *erhöht wird,* bis eine zweite Alternation beginnt. Alle Entladungen von II aufwärts bis III sind alsdann *zweifach*, zwischen III und IV *dreifach* u. s. f., und es ist wohl zu bemerken, dafs zweierlei Umstände den Beginn einer neuen Alternation bei Verkleinerung der Schlagweite befördern: einmal wird die Ladung stärker, mithin deren Dichtigkeit gröfser, dann aber genügt schon eine geringere Dichtigkeit, um die kleinere Funkenstrecke zu durchbrechen. Bei gewöhnlichem Laden mit der Elektrisirmaschine steigt die Ladung der Batterie zugleich mit der Funkenstrecke.

Betrachten wir jetzt die Beobachtungen der einzelnen Horizontalreihen, also die Rückstände bei verschiedener Oberfläche und derselben Schlagweite, so bemerkt man so-

gleich, dafs, wenn bei einer gewissen Oberfläche eine neue Periode auftritt, die *nächstfolgende, nahezu bei derselben Inductionsweite,* bei der *halben* Oberfläche erscheint. So beginnt z. B.

bei $D = 1{,}3$	die 5te	negative	Periode	bei	1	Flasche
	» 4	positive	»	»	2	»
	» 3	negative	»	»	4	»
	» 2	positive	»	»	8	» , ferner
bei $D = 0{,}4$	» 6	positive	»	»	1	»
	» 5	—	»	»	2	»
	» 4	+	»	»	4	»
	» 3	—	»	»	8	»
bei $D = 0{,}1$	» 7	—	»	»	1	»
	» 6	+	»	»	2	»
	» 5	—	»	»	4	»
	» 4	+	»	»	8	»
bei $D = 0{,}6$	» 4	+	»	»	3	»
	» 3	—	»	»	6	»

Die Ursache hievon ist leicht zu erkennen, wenn man bedenkt, dafs derselbe Inductionsstofs, der z. B. 8 Flaschen bis zu einer Dichte 9,5 lud, bei derselben Schlagweite $D = 4{,}4$ nahezu die doppelte Dichtigkeit der Ladung bei 4 Flaschen hervorbringt. In demselben Verhältnifs würde auch die während der Selbstentladung auftretende erste negative Ladung dichter seyn, wie die bei 8 Flaschen, und es könnte bereits eine Alternation beginnen. Aber die nun folgende positive Ladung wäre nicht mehr im Stande, die Funkenstrecke zu durchbrechen. Bei 2 Flaschen würde auch das dritte Maximum der Ladung weit dichter seyn, und das vierte erst könnte als Rückstand beobachtet werden, bei 1 Flasche erst das fünfte Maximum der Ladung. Wir sehen daher bei derselben Inductionsschlagweite bei

8	Flaschen	eine	einfache	Entladung	und	den	Rückstand	—,
4	»	»	zweifache	»	»	»	»	+,
2	»	»	dreifache	»	»	»	»	—,
1	»	»	vierfache	»	»	»	»	+,

usw., wenn man die Oberfläche noch weiter verkleinern wollte.

Abweichungen von solch gesetzmäfsigem Gange giebt es allerdings mehrere. Ehe ich diese bespreche, mag es indefs nicht überflüssig seyn, eine zweite ähnliche Versuchsreihe hier mitzutheilen, bei welcher die Intensität des Hauptstromes eine andere und zwar schwächere war, so dafs dadurch sämmtliche Perioden bei kleineren Schlagweiten auftraten.

(Hier folgt die Tabelle.)

Es war die Capacität

der 8 Flaschen		= 8,05
» 4	»	= 4,09
» 2	»	= 2,14
» 1	»	= 1,00.

Der Funkenmesser, der hier angewandt wurde, war in Linien getheilt, und die Angaben desselben wurden nachher auf Millimeter reducirt.

Die obigen Betrachtungen passen vollkommen auf die vorliegende Versuchsreihe. Durch die geringere Intensität des Hauptstroms haben wir bei einer Flasche blofs sechsfache Entladungen erreicht.

Auch sehen wir ein nahezu gleichzeitiges Auftreten neuer Perioden bei derselben Schlagweite in allen vier Verticalcolumnen. Aber eben auch nur nahezu; überhaupt haben wir es in dieser Beziehung nicht etwa mit dem Ausdruck eines mathematischen Gesetzes zu thun, denn der Rückstand hängt von mehreren von einander ganz unabhängigen Umständen ab. So lange es unentschieden ist, ob der Coefficient *m*, der schon öfters definirt wurde [1]), für alle Oberflächen und für jede Alternation derselbe ist, so lange läfst sich der Rückstand nicht sicher vorausbestimmen. Genug, wenn wir für jetzt, wo mehrere unbekannte Factoren noch mit im Spiele sind, blofs annähernd die Ursache des gesetzmäfsigen Ganges erkennen. Oft läfst sich sogar die Abweichung und der Grund derselben einsehen:

Bei $D = 2{,}25$ beginnt z. B. bei 8 Flaschen die Selbstentladung. Die Dichtigkeit des Rückstandes ist $-\frac{28}{8} = 3{,}5$.

1) Seite 396.

Bei 4 Flaschen hat die nahezu doppelt so dichte ursprüngliche Ladung einen Rückstand —28 gegeben, dessen Dichtigkeit 7 auch die doppelte ist. Zum Zurückgehen ist aber bei dieser Schlagweite eine gröfsere Dichtigkeit nöthig, wie wir aus der Reihe für 8 Flaschen ersehen, nämlich die Dichte $\frac{68}{8} = 8{,}4$. Die zweifache Selbstentladung, oder die zweite, positive Periode der Rückstände beginnt mithin bei 4 Flaschen erst bei kleinerer Schlagweite.

Aehnliche Beispiele findet man in beiden Versuchsreihen. In unserer Erklärung ist stillschweigend vorausgesetzt worden, dafs die Dichtigkeit beim Beginn einer neuen Alternation durch dieselbe Formel $\delta = a\sqrt{D}$ bedingt werde, und zwar so, dafs auch die Constante a denselben Werth 4,5 hat.

Dafs der Verlauf der Entladung im Allgemeinen so stattfindet, wie wir ihn uns gedacht haben, leuchtet am besten aus solchen Beobachtungen hervor, wie wir sie beim Eintritt einer neuen Periode sehen, wo bei derselben Schlagweite ganz verschiedene Rückstände erhalten wurden. So z. B. beim Beginn der Selbstentladung der Batterie von 8 Flaschen unter $D = 2{,}70$, wo die Werthe $+66$ und -26, oder unter $D = 1{,}71$ bei 4 Flaschen die Zahlen -28 und $+13$ abgelesen wurden. Diese Differenzen sind durchaus lehrreich und leicht zu erklären. Die einzelnen Inductionsstöfse sind nämlich, wie die Zahlen unter ∞ zeigen, bei ein und derselben Schlagweite nicht genau einander gleich: bei einem etwas stärkeren Strome müfste also die Ladung im ersteren Falle etwas gröfser als $+66$ ausfallen und eine Selbstentladung veranlassen, die einen Rückstand entgegengesetzten Zeichens giebt. Bei allen Uebergangsstellen aus einer Periode in die andere findet man ähnliche Schwankungen, wo alsdann die kleinere Zahl stets einer Entladung entspricht [1]), die eine Alternation mehr zählte.

1) Auffallend ist in der letzten Versuchsreihe der plötzlich veränderte Gang der Rückstände von $D = 0{,}36$ an aufwärts bis $D = 0$. Sie wechseln nämlich bei dem erreichten Maximalwerth nicht das Zeichen, sondern

Einen ganz analogen periodischen Gang der Rückstände erhielt ich, wenn ich bei constanter Funkenstrecke die Intensität des Hauptstroms allmählig erhöhte. Ich übergehe diese Versuche, da sie durchaus mit jenen übereinstimmende Resultate ergaben, und von denselben allgemeinen Gesichtspunkten aus sich verstehen liefsen.

Der Werth der vorliegenden Versuche liegt, wie mir scheint, hauptsächlich darin, dafs man bei jedweder Funkenstrecke und beliebiger Oberfläche eine jede Anzahl von Alternationen erzwingen kann, und so die Art der Entladung gleichsam beherrscht. Läfst man die Funkenstrecke unverändert, so kann man zunächst durch allmählige Erhöhung der Intensität des Hauptstroms die positive Ladung der Batterie steigern, dann aber, bei derselben Funkenstrecke, einfache, zweifache, dreifache usw. Entladungen erhalten, und dadurch ist man weiter im Stande, den Einflufs dieser Ströme auf die Magnetisirung von Stahlnadeln, auf Erzeugung von Nebenströmen, auf Lichterscheinungen u. a. zu beobachten. Ich glaube kaum, dafs es irgend ein anderes Mittel gäbe, Entladungen mit mehrfachen Alternationen und ganz bestimmter und genau bekannter Anzahl derselben zu erhalten. Die Rückstände dienen hiebei nicht blofs als Prüfungsmittel für die Art der Entladung, sondern geben auch eine zuverlässige Controle ab. Durch Einschaltung von flüssigen Widerständen lassen sich die Entladungen, hinsichtlich der Anzahl von Alternationen, noch mannigfach variiren.

Wir hatten bisher die Batterie durch eine einzige Unterbrechung des Hauptstroms geladen. Man müfste einen Prüfstein für die Richtigkeit unserer Betrachtungen haben, wenn man jetzt mehrere Inductionsstöfse sich folgen liefse, bis zum Moment der Selbstentladung, wobei eine gröfsere

nehmen blofs ab an Elektricitätsmenge. Ein Gleiches sehen wir in der vorletzten Versuchsreihe unter 3, 6 und 7 Flaschen. Die Ursache dieser Anomalie, wenn ich so sagen darf, ist mir, ich gestehe es, nicht klar geworden. Vielleicht würde in diesem Falle die Einschaltung eines Dynamometers genügenden Aufschlufs geben.

…sstösse geladen wurde.

Anzahl der Ind… stöfse:		10	11	12	19	20	?
Schlagweite *D*	F… de…						
2,00							
2,25							
2,45							
2,70							
2,92							
»							
3,15							
3,7							
4,5							
4,7							
5,0							
5,4							
6,7							
7,0							
7,6							
8,3							
9,6							
9,9							
10,4							
11,3							
12,2		—57—56					
13,1		+139	+147—58				
15,7				—61—60			
18,0					+172	—69	
20,2							—86

Schlagweite, und also auch eine weit höhere Ladung der Batterie erlangt werden kann. Von Interesse wäre demnächst die Beantwortung der beiden Fragen: 1) welches Zeichen hat der Rückstand nach der Selbstentladung? und 2) wie verhält sich die absolute Elektricitätsmenge desselben zur ursprünglichen Ladung?

Die Art der Beobachtungen war dieselbe wie auf S. 384. Dort sahen wir, wie bei gesteigerter Anzahl von Unterbrechungen des Hauptstroms die Ladung zunahm. Dieselben Zahlen, die dort mitgetheilt sind, sieht man in nachfolgender Versuchsreihe, bei welcher es namentlich auf die Rückstände am Ende einer jeden Horizontalreihe ankommt:

(Hier folgt die Tabelle.)

Aus diesen Beobachtungen ersehen wir, dafs, *wenn eine Batterie durch zwei oder mehrere Inductionsstöfse geladen wird bis zum Moment der Selbstentladung, die letztere stets einfach gerichtet und der Rückstand immer negativ seyn mufs,* und zwar deshalb, weil nach der ersten Alternation die angesammelte negative Ladung *niemals* die nöthige Dichtigkeit haben kann, um die bedeutende Funkenstrecke rückwärts zu durchbrechen. Es nehmen die aufeinanderfolgenden Maxima der Ladungen in einem zu raschen Verhältnifs ab. So mufs beispielsweise der Rückstand —58 bei $D = 13,1$ nothwendig in der Batterie bleiben, da selbst die weit höheren Ladungen +139, +131 usw. bis +66 gewonnen werden konnten, und nicht die Funkenstrecke zu überwinden im Stande waren.

Das Verhältnifs *m* des Rückstandes zur ursprünglichen Ladung ist nahezu *constant* = 0,35, unabhängig von Schlagweite und Elektricitätsmenge. Diese letztere kann allerdings nicht immer beobachtet werden, aber, wie bereits oben, Seite 384, gezeigt wurde, läfst sie sich schätzen durch die allmählige Zunahme der Ladung, da die durch jeden neu hinzukommenden Inductionsstofs aufgenommene Elektricitätsmenge kleiner, als die vom vorhergehenden Stofs herrührende ist. Sicherer erfährt man dieselbe auf solcher Gränze, wie z. B. bei der Schlagweite 9,6, wo durch sechs-

malige Unterbrechung des Hauptstroms einmal die positive +111 beobachtet wurde, das andere Mal diese Ladung wohl ein wenig gröfser ausfiel, so dafs die Selbstentladung der Batterie erfolgte und der Rückstand —37 erhalten wurde.

Bei der Schlagweite 7,0 sieht man ferner bei resp. 3 und 4 Inductionsstöfsen die Rückstände —26 und —36. Offenbar hatte bei der letzteren die Batterie bei drei Unterbrechungen noch nicht die Dichtigkeit erlangt, die zur Selbstentladung erforderlich war. Diese trat also erst beim vierten Inductionsstofs ein, dann aber bei einer höheren Ladung, — folglich der Rückstand gröfser. Solcher Fälle giebt es oben mehrere. Ebenso erklärt sich noch schliefslich die *Abnahme* der negativen Rückstandswerthe bei *Vergröfserung* der Schlagweite, sobald *dieselbe* Anzahl von Inductionsstöfsen die Entladung hervorbrachte. So bei $D =$ 3,15; 3,7; 4,5; 4,7; die Rückstände —28; —28; —25; —24; oder bei $D = 6,7$; 7,0; 7,6; die Rückstände —37; —36; —35, — und bei mehreren anderen Stellen.

Aehnliche Versuche mit einem kleinen Siemens'schen Inductionsapparate lieferten keine genügenden Resultate, weil die freien Inductionsstöfse bei einer und derselben Schlagweite um ein Bedeutendes von einander differirten. Auch hier ist der Rückstand oft negativ, ein gesetzmäfsiger Gang ist aber aus dem angeführten Grunde nicht zu erhalten.

Interessant wäre die Wiederholung der vorliegenden Versuche — namentlich zur Bestimmung des Coëfficienten m — mit einem Inductorium mittlerer Gröfse, d. h. einer Inductionsspirale von etwa 20 bis 30000 Meter Länge. Ein solcher stand mir nicht zur Disposition. Zugleich wäre dann die allgemeine Gültigkeit der Formel $\delta = \sqrt{D}$ für den Beginn der Selbstentladung zu prüfen und der Werth der Constante a zu ermitteln. Leider ist es sehr umständlich, δ auf absolutes Maafs zurückzuführen; deshalb für den hier anzustellenden Vergleich ein und dieselbe Batterie und dasselbe Galvanometer angewandt werden müfste. Als Einheit

für die Schlagweite könnten stets Millimeter angenommen und am Funkenmesser stets dieselben Metallkugeln (von 20mm Durchmesser) angebracht werden.

Wenn, wie wir gesehen haben, beim Laden der Batterie durch Induction, bei jeder Verkleinerung der Inductionsschlagweite, die Ladung immer mehr ansteigt, so läfst sich jetzt voraussehen, dafs wohl auch mehr als 7 Alternationen, die schon mit Sicherheit oben beobachtet wurden, bei einer Entladung durch das Inductorium stattfinden können. Bei ganz geringen Funkenstrecken werden aber auch die Rückstände dermafsen abnehmen, dafs sie nicht als Prüfungsmittel für die Anzahl von Alternationen werden dienen können. In dem Maafse, als die Inductionsstöfse intensiver werden, mufs zuletzt, bei kaum mefsbarer Schlagweite, auch die Anzahl von Alternationen wachsen, und endlich, wenn die Kugeln des Funkenmessers sich berühren und *gar keine Luftstrecke mehr im Schliefsungsbogen vorhanden ist, bis ins Unendliche streng genommen zunehmen, da alsdann die Entladung nicht mehr unterbrochen werden kann.*

Ich sehe mich genöthigt, hier am Schlusse noch auf einige Bemerkungen des Hrn. Dr. Feddersen, die den vorliegenden Gegenstand betreffen, einzugehen. Wie in meiner früheren, so habe ich auch in dieser Abhandlung das Wort »alterniren« gebraucht, um abwechselnd entgegengesetzte Ströme zu bezeichnen. Ich bin in dieser Beziehung dem Vorgange des Hrn. Dr. Paalzow in der Ueberzeugung gefolgt, dafs das Wort »Alternation« die einmalige Bewegung der Elektricität in einer unveränderten Richtung richtiger bezeichnet, als das Wort »Oscillation«, dessen Hr. Dr. Feddersen sich bedient. In einer kürzlich veröffentlichten Abhandlung desselben [1]) heifst es wörtlich: »In der Veröffentlichung von Savary, wo allerdings von Oscillationen die Rede ist, war es mir nicht möglich, wie Hr. v. Oettingen, die Vorstellung abwechselnd entgegengesetzter *Ströme* zu finden.« Das Wort »Schwingung«, welches Sa-

1) Pogg. Ann. Bd. 116, S. 171 Anmerkung.

vary [1]) häufig an der citirten Stelle gebraucht, ist durchaus nicht identisch mit Hrn. Dr. Feddersens Oscillationen. Savary spricht von unendlich kleinen Schwingungen (*déplacements*) der Körpertheilchen im Gegensatz zur Hypothese elektrischer Fluida. Denn er sagt (Seite 100): »Eine elektrische Entladung ist eine Bewegungserscheinung. Besteht nun diese Bewegung aus einer Fortführung von Materie, einer continuirlichen, in einer bestimmten Richtung? .... Die Art, wie ein Draht seine Wirkung mit seiner Länge ändert, scheint diese Annahme nicht zuzulassen. Besteht dagegen die Bewegung in einer Folge von Schwingungen, die sich vom Drahte aus in die umgebenden Mittel fortpflanzen? .... Alle Erscheinungen führen auf diese Hypothese.« Savary nimmt also wirklich *oscillatorische Entladungen* an. Hrn. Dr. Feddersen's Oscillationen sind aber eine Hin- und Herbewegung, nicht der kleinsten Theilchen, sondern eines elektrischen Fluidums zwischen den beiden Batteriebelegungen [2]). Solche Bewegungen nennt Savary nicht oscillatorisch. Wie ich auch früher schon behauptet, hat Savary seine Vorstellungen nur angedeutet, wie er auch selbst ausdrücklich auf Seite 103 oben ausspricht. Unmittelbar darauf heifst es im Zusatz: »Stellt man sich vor, die Magnetisirung geschehe durch abwechselnde Bewegungen in dem Drahte und jede Schwingung zerstöre zum Theil die Wirkung der vorhergehenden Schwingung, so wird man einsehen, dafs *die erste elektrische Bewegung* allein die Richtung und Stärke des Magnetismus bestimmen mufs, wenn, indem der Draht durch den *ersten Impuls* in Dampf verwandelt worden ist, *die entgegengesetzten Bewegungen, welche jener gefolgt seyn würden,* nicht mehr Statt haben können.« Diese entgegengesetzten Bewegungen sind, in die Sprache der Hypothese elektrischer Fluida übersetzt, offenbar nichts anderes als *Alternationen*, oder einander abwechselnd entgegengerichtete *Ströme*. Nach Savary wäre auch Feddersen's continuirliche Entladung eine oscilla-

1) Pogg. Ann. Bd. 10, S. 100.
2) Pogg. Ann. Bd. 108, S. 438 und 439.

torische zu nennen, gerade so, wie ein Lichtstrahl, der von einem leuchtenden Punkte aus in die Unendlichkeit sich fortpflanzt, aus Schwingungen besteht, und *deshalb* ein oscillatorischer Strahl ist, nicht aber etwa blofs dann ein solcher seyn wird, wenn man eine spiegelnde Fläche senkrecht auf seine Richtung ihm in den Weg stellt. Leider sind wir noch weit davon entfernt, alle elektrischen Bewegungen durch Oscillationen in der richtigen Bedeutung des Wortes erklären zu können. Auch, scheint mir, ist von solchen in den theoretischen Betrachtungen von Thomson und Kirchhoff nicht die Rede.

In einer anderen Anmerkung auf Seite 150 der citirten Abhandlung sagt Feddersen: »Zugleich möchte ich bemerken, dafs gewifs auch in jedem Momente der Entladung der passive Rückstand veränderlich ist, und dafs daher, erst wenn bestimmte Data der Beobachtung über diese schwierige Frage sich haben gewinnen lassen, die von Hrn. v. Oettingen gegebene Stromcurve *exact* genommen und die *strenge* Gültigkeit der Formeln behauptet werden darf.« Zunächst, ich gestehe es, verstehe ich nicht, was Hr. Dr. Feddersen unter einem *passiven Rückstande,* — der noch dazu in *jedem Moment* der Entladung *veränderlich* seyn soll, — versteht. In Betreff des zweiten Punktes aber habe ich nicht ermangelt, ausdrücklich in meiner Abhandlung (s. Pogg. Ann. Bd. 115, S. 525) darauf hinzuweisen, durch wie viele störende Momente die Reinheit der Beobachtungen noch getrübt werde; von *strenger* Gültigkeit der Formeln habe ich gar nie gesprochen, sondern letztere blofs als Ausgangspunkt der Erklärung den Beobachtungen vorangestellt, und ich zweifle sehr an der Möglichkeit einer anderen Erklärung meiner Versuche.

Eine Stromcurve, wie ich sie a. a. O. [1]) für eine alternirende Entladung verzeichnet habe, wird, — so lange wir Funkenstrecken im Schliefsungsbogen haben, — niemals exact genommen werden dürfen, schon deshalb nicht, weil die Funkenstrecke sich nicht wie ein metallischer Leiter ver-

1) Pogg. Ann. Bd. 115, S. 516.

hält, — und doch hiefse es unwissenschaftlich zu Werke gehen, wollte man deshalb die theoretischen und rein mathematischen Gesichtspunkte bei Seite thun.

Auch die vorliegende Abhandlung liefert einen Beweis dafür, dafs der Einflufs der Funkenstrecke auf die Entladung sehr mannigfach ist, und *dafs derselbe fafsbaren Gesetzen unterliege.*

II. *Ueber die Zusammensetzung der in der Natur vorkommenden niobhaltigen Mineralien; von H. Rose.*

(Fortsetzung.)

3. Columbit von Grönland.

Der Columbit von Grönland, welcher im Kryolith vorkommt, ist erst in neuerer Zeit entdeckt worden. Er findet sich dort in ausgezeichneten Krystallen und ist ungleich reiner, als der Columbit von Bodenmais und der von den vereinigten Staaten. Er hat auch die geringste Dichtigkeit und bildet ein Pulver von lichterer Farbe. Das Material zu den folgenden Untersuchungen verdanke ich den HH. Krantz in Bonn und Forchhammer in Kopenhagen.

1) Es wurde zur Analyse ein einziger, gut ausgebildeter Krystall angewandt, dessen Bruchstücke indessen nach dem Zerschlagen nicht so vollkommen rein waren, wie man aus dem Aeufseren des Krystalls vermuthen konnte. Er war mit Feldspath und Schwefelkies durchwachsen. Das spec. Gewicht der gut gereinigten Bruchstücke war 5,374, das des Pulvers 5,376; dasselbe hatte eine nicht dunkel, sondern mehr hell kirschrothe Farbe.

Die Analyse wurde von Hrn. Oesten ausgeführt. Das Pulver wurde mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen,

die geschmolzene Masse mit heifsem Wasser, zu dem etwas Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt worden war, aufgeweicht, und der ausgewaschene Rückstand mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Schwefel geschmolzen. Nach der Behandlung mit Wasser und darauf mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure wurde das Ungelöste noch einmal mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen. Die Lösung in Schwefelnatrium wurde durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure zersetzt, der entstandene Niederschlag geröstet und noch einmal mit Schwefel und kohlensaurem Natron geschmolzen; bei der Lösung blieb eine geringe Menge von saurem unterniobsaurem Natron ungelöst, das durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali zersetzt wurde. Aus der Lösung selbst wurde durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure Schwefelzinn gefällt, das durch Rösten in Zinnsäure verwandelt wurde.

Durch Schwefelwasserstoff wurde aus der Lösung der zuerst mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzenen Masse noch etwas Schwefelzinn und eine Spur von Schwefelkupfer gefällt.

Die Oxyde des Eisens und des Mangans, sowie etwas Kalkerde, wurden wie bei den früheren Analysen bestimmt.

Das Resultat der Analyse war:

		Sauerstoff	
Unterniobsäure	76,04	15,00	15,08 = 3,08
Zinnoxyd	0,39	0,08	
Eisenoxydul	16,91	3,75	
Manganoxydul	4,34	0,98	4,88 = 1
Kalkerde	0,54	0,15	
Spur von Kupferoxyd			
	98,22		

2) Da bei dieser Analyse ein Verlust an Unterniobsäure nicht ganz vermieden worden war, so wurde die Analyse des grönländischen Columbits von Hrn. Oesten etwas modificirt wiederholt, und dazu sehr reine Bruchstücke von mehreren Krystallen angewandt.

Das Pulver wurde wie früher mit saurem schwefelsau-

rem Kali geschmolzen, die geschmolzene Masse aber mit reinem Wasser behandelt. Die ausgewaschene Unterniobsäure wurde mit Schwefelammonium drei Tage hindurch digerirt, und dann mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt. Es wurde darauf die ausgewaschene Unterniobsäure noch einmal mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen, die geschmolzene Masse mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur behandelt und vollständig ausgewaschen. Dabei löste sich eine Spur von Unterniobsäure (aber keine Titansäure) auf, die gesammelt wurde; bei Anwendung von heiſsem Wasser löst sich keine Unterniobsäure auf.

Die Lösungen wurden mit Schwefelwasserstoff behandelt; der erhaltene geringe Niederschlag mit dem vereinigt, welcher durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure aus der Lösung in Schwefelammonium entstand. Nach dem Rösten wurde er in einem Strom von Wasserstoffgas geglüht und sodann mit Chlorwasserstoffsäure behandelt; es blieb eine sehr kleine Menge von Unterniobsäure ungelöst, während das metallische Zinn sich löste, welches aus der Lösung durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetall gefällt und in Zinnsäure verwandelt wurde. Die Oxyde des Eisens und des Mangans, so wie die Kalkerde, wurden auf dieselbe Weise, wie bei der früheren Analyse, abgeschieden. Das erhaltene Eisenoxyd wurde durch Wasserstoffgas reducirt, um zu sehen, ob es Spuren von Uranoxyd enthielt, was indessen nicht der Fall war. Auch Magnesia konnte nicht aufgefunden werden.

Das Resultat der Untersuchung war:

		Sauerstoff	
Unterniobsäure	77,80	15,35	15,39 = 3,14
Zinnsäure	0,17	0,04	
Eisenoxydul	16,52	3,67	
Manganoxydul	4,95	1,11	4,89 = 1
Kalkerde	0,39	0,11	
Kupferoxyd	Spur		
	99,83		

Da der Columbit von Grönland von allen der zu seyn

scheint, der am meisten der Zersetzung durch äufsere Einflüsse widerstanden hat, so hat seine Zusammensetzung eine besondere Wichtigkeit. Bei den Analysen des Hrn. Oesten wurden zwar sorgfältig die kleinen Mengen von Unterniobsäure bestimmt, die von der Hauptmasse derselben im Laufe der Untersuchung sich getrennt hatten, und dadurch konnten befriedigende Resultate erhalten werden; es mufste indessen wünschenswerth erscheinen, die Untersuchung des Columbits von Grönland nach einer anderen Methode zu wiederholen, welche nach den neueren Erfahrungen über die Eigenschaften der Unterniobsäure die zweckmäfsigste zu seyn scheint.

3) Die Analyse wurde deshalb von Hrn. Finkener mit einigen Modificationen nach der Methode wiederholt, der er sich bei der Untersuchung eines Columbits von Bodenmais bedient hatte [1]).

Zur Analyse dienten zwei Krystalle, die zwar von Aufsen ganz rein, beim Zerschlagen indessen zeigten, dafs sie mit Feldspath durchwachsen waren, der sich aber gut von dem Columbit trennen liefs, da er nicht in feinen Adern denselben durchwachsen hatte. Das Pulver war kirschroth, das spec. Gewicht desselben 5,4.

Es wurde, wie früher, mit kohlensaurem Kali geschmolzen. Die geschmolzene grüne Masse, mit Wasser behandelt, gab eine braune Flüssigkeit, die durch etwas Schwefelwasserstoffwasser grün wurde, durch Filtriren aber nicht klar erhalten werden konnte. Sie wurde durch Schwefelsäure, mit einem kleinen Zusatz von schweflichter Säure, versetzt, und die ausgeschiedene Unterniobsäure noch feucht in einer Platinschale mit einer Lösung von Schwefelnatrium behandelt, und später Natronhydrat hinzugefügt [2]). In der filtrirten Flüssigkeit wurden, wie früher, die geringen Mengen von Zinnsäure, von Wolframsäure und von etwas ge-

1) Pogg. Ann. Bd. 118 S. 351.

2) Durch die Einwirkung des Schwefelnatriums schien sich nichts von der Unterniobsäure zu lösen; erst durch die Hinzufügung von Natronhydrat bildete sich unterniobsaures Natron.

löster Unterniobsäure bestimmt. Die Hauptmasse der Unterniobsäure wurde mit verdünnter Schwefelsäure gekocht. Die Oxyde, welche, nach der Behandlung des mit kohlensaurem Kali geschmolzenen Columbits mit Wasser, ungelöst zurückblieben, wurden noch einmal mit kohlensaurem Kali geschmolzen; die mit Wasser behandelte Masse liefs sich wiederum nicht klar filtriren; sie wurde der früheren unklaren Lösung hinzugefügt. Bei der Lösung der Oxyde in Schwefelsäure blieb eine geringe Menge von Unterniobsäure ungelöst.

Das Resultat der Untersuchung war folgendes:

		Sauerstoff.	
Unterniobsäure	77,75	15,34	
Wolframsäure	0,06	0,01	15,36 = 3,1
Zinnsäure	0,04	0,01	
Eisenoxydul	17,09	3,80	
Manganoxydul	4,65	1,06	4,96 = 1
Kalkerde	0,31	0,09	
Kupferoxyd	0,04	0,01	
	99,94.		

4. Columbit vom Ural.

Der Columbit vom Ural findet sich gemeinschaftlich mit Samarskit im Ilmengebirge. Er kommt mit demselben verwachsen vor, so dafs von gewissen Sendungen des Samarskit fast alle Stücke Columbit enthalten; beide Mineralien lassen sich aber deutlich durch ihren Bruch von einander unterscheiden; der des Samarskits ist muschlig und glänzend, der des Columbits uneben und matter.

Der Columbit vom Ural ist schon früher von Hermann[1]) und von Bromeis[2]) untersucht worden. Sie fanden darin aufser den Bestandtheilen der anderen Columbite auch noch Magnesia, Yttererde und Uranoxydul.

Der Uralsche Columbit hat ein frischeres Ansehen, als die Columbite von Bodenmais und von Nordamerika. Das

1) Journ. f prakt. Chem. Bd. 44 S. 215.

2) Pogg Ann Bd. 71 S. 168.

Pulver ist schwärzlich grau, mit einem geringen Stich ins Braune. Dafs er in den verschiedenen Stücken noch seine ursprüngliche Beschaffenheit möglichst erhalten hat, ergiebt sich aus der Uebereinstimmung des specifischen Gewichts. Bromeis bestimmte dasselbe zu 5,461 und Oesten längere Zeit später zu 5,447. Wenn man bedenkt, dafs die kleinen Bruchstücke zur Bestimmung der Dichtigkeit und zur chemischen Untersuchung mühsam aus einer sehr grofsen Menge von Samarskit (2 bis 3 Grm. aus 300 bis 400 Grm.) ausgesucht werden mufsten, so mufs man zu der Ueberzeugung gelangen, dafs der Columbit vom Ural, wie der von Grönland, noch keine Zersetzung erlitten hat. Hermann giebt zwar das spec. Gewicht des Uralschen Columbits zu 5,43 bis 5,73 an; es ist indessen wahrscheinlich, dafs im letzteren Falle das Mineral nicht vollkommen rein ausgesucht und namentlich nicht von dem nebensitzenden Samarskit vollkommen gereinigt worden ist.

Die chemische Untersuchung ist von Hrn. Oesten ausgeführt worden. Das Mineral wurde, wie bei den früheren Analysen des Columbits, mit saurem schwefelsaurem Kali, und darauf der durch Wasser ausgewaschene Rückstand mit einem Gemenge von Schwefel und von kohlensaurem Natron geschmolzen. Die fernere Behandlung war dieselbe, wie sie früher erörtert wurde; nur wurde die chlorwasserstoffsaure Lösung des durch Schwefelammonium erzeugten Niederschlags, welcher die Schwefelmetalle der im Columbit enthaltenen Basen enthielt, nachdem in ihr das Eisenoxydul durch Salpetersäure zu Oxyd oxydirt worden war, mit kohlensaurer Baryterde behandelt. Der Niederschlag wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und die nach Entfernung der Baryterde vermittelst Schwefelsäure durch Ammoniak erhaltene Fällung im Wasserstoffstrome geglüht und darauf mit Chlorwasserstoffsäure behandelt. Es blieb dabei Uranoxydul ungelöst.

Die von der Fällung des Eisenoxyds und des Uranoxyds vermittelst kohlensaurer Baryterde getrennte Lösung wurde, nach Abscheidung der Baryterde vermittelst Schwe-

felsäure, vergeblich auf Yttererde untersucht. Mit Weinsteinsäure versetzt und darauf mit Ammoniak übersättigt, hatte sich nach Verlauf von vier Tagen keine Fällung gebildet.

Es ist zu bemerken, dafs bei dieser Untersuchung durch Unvorsichtigkeit das erhaltene Manganoxyd-Oxydul verloren ging. Die Menge des Manganoxyduls mufste daher aus dem Verluste berechnet werden. Es ist diefs um so mehr zu bedauern, da der Columbit vom Ural zu den reinsten Columbiten gehört und es mit den gröfsten Schwierigkeiten verknüpft ist, eine nur zu einer Analyse hinreichende Menge des seltenen Minerals in gröfster Reinheit sich zu verschaffen.

Das Resultat der Analyse war folgendes:

		Sauerstoff	
Unterniobsäure	76,66	15,13	
Zinnsäure	0,42	0,09	15,31 = 3,06
Uranoxyd	0,57	0,09	
Eisenoxydul	14,29	3,16	
Manganoxydul	7,52	1,69	5,00 = 1
Kalkerde	0,54	0,15	
	100,00		

Das Uran ist im Minerale als Oxyd, und nicht als Oxydul, angenommen worden, was aus dem, was im Folgenden über die Zusammensetzung des Samarskits erörtert werden wird, gerechtfertigt erscheint.

Aus den mitgetheilten Untersuchungen der Columbite ergiebt sich, dafs in den reinsten Abänderungen dieses Minerals, die nicht eine mehr oder weniger vorgeschrittene Zersetzung erlitten haben, die Unterniobsäure mit Eisen- und Manganoxydul in dem Verhältnifs verbunden ist, dafs sie dreimal so viel Sauerstoff enthält, als die beiden Basen zusammen. Die chemische Formel für den Columbit ist daher

$$\left.\begin{matrix} FeO \\ MnO \end{matrix}\right\} Nb^2O^3$$

und er hat die Zusammensetzung eines neutralen unterniobsauren Salzes.

Von dieser Zusammensetzung sind aber nur die Columbite aus Grönland und vom Ural; die aus den vereinigten Staaten und noch mehr die von Bodenmais sind in einem mehr oder weniger zersetzten Zustande, und wir würden in Verlegenheit seyn, aus den Analysen der Columbite von diesen Fundorten uns ein richtiges Bild von der rationellen Zusammensetzung derselben zu machen, welches erst durch die Entdeckung des Columbits von Grönland und vom Ural ermöglicht wurde.

Ich habe schon früher bemerkt [1]), dafs wir bei den Tantaliten keine Exemplare von reiner Beschaffenheit kennen, deren Zusammensetzung der rationellen Formel entspricht, die ich dafür aufgestellt habe, nämlich der der neutralen tantalsauren Salze, in welchen der Sauerstoff der Base zu der der Säure wie 1 : 4 sich verhält.

Das spec. Gewicht des Columbits in seinem reinen unzersetzten Zustande ist mit sehr geringen Abweichungen immer dasselbe. Oesten fand beim Columbit von Grönland dieselbe Dichtigkeit wie Schrauf [2]) und Bromeis und Oesten dasselbe beim Columbit vom Ural. Das spec. Gewicht des reinen Columbits ist daher 5,374 bis 5,447.

Die mehr zersetzten Columbite von Bodenmais und von den vereinigten Staaten haben nach ihrer mehr oder weniger vorgeschrittenen Zersetzung eine sehr verschiedene Dichtigkeit. Dieselbe wird immer höher, je weiter die Zersetzung gegangen ist, in welchem Zustande der Gehalt an Unterniobsäure sich in ihnen vermehrt und der der Basen vermindert hat.

Von Columbiten von anderen Fundstätten aufser von

1) Pogg. Ann. Bd. 104 S. 97.

2) Sitzungsberichte d. Wien. Akad. Bd. 44 S. 451. Schrauf giebt das spec. Gewicht eines Krystalls vom Columbit aus Grönland zu 5,395 an; das absolute Gewicht des angewandten Materials war indessen ein sehr geringes; es betrug nur 0,39 Grm.

dem von Chanteloupe in Frankreich fehlen uns genaue Untersuchungen über deren spec. Gewicht und Zusammensetzung. Die Columbite von Frankreich aber sind nach den Untersuchungen von Damour [1]) ebenfalls schon zersetzt, denn die verschiedenen Stücke haben eine verschiedene Dichtigkeit von 5,601 bis 5,727. Bei Exemplaren, welche einen glatten und glänzenden Bruch haben, verhält sich der Sauerstoff der Basen zu dem der Unterniobsäure wie 1 : 3,2; sie sind also nur wenig zersetzt. Dieses Verhältnifs ist aber in Exemplaren mit mattem Bruch wie 1 : 3,7; in diesen ist also die Zersetzung weiter vorgeschritten. Es zeichnen sich übrigens die Columbite von Chanteloupe durch einen gröfseren Gehalt an Manganoxydul aus.

Damour hat übrigens den Columbit in sehr fein geschlämmtem Zustande mit concentrirter Schwefelsäure aufgeschlossen, die er damit so lange erhitzte, bis sich der Ueberschufs derselben ganz verflüchtigt hatte. Die Behandlung mit Schwefelsäure wurde wiederholt. Die erhaltene syrupartige Masse wurde mit Wasser übergossen und damit längere Zeit bei erhöhter Temperatur digerirt. Die ungelöste Unterniobsäure enthielt noch kleine Mengen von den Oxyden des Eisens und Mangans, und hatte daher eine grauliche Farbe. Sie wurde mit Schwefelammonium und dann mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, wodurch sie vollkommen weifs wurde.

In den zersetzten Columbiten hat sich übrigens das Eisenoxydul nie bis zu Oxyd oxydirt. Wird das Pulver derselben längere Zeit beim Zutritt der Luft geglüht, so nehmen sie etwas, etwa 0,5 Proc., an Gewicht zu. Dasselbe ist auch bei dem gepulverten Columbite von Grönland der Fall.

Es ist schon oben erwähnt worden, dafs die Krystallform des Columbits mit der des Wolframs nach den Untersuchungen von Breithaupt und von meinem Bruder übereinstimmt. Wir sehen aber auch, dafs die atomistische Zusammensetzung beider Mineralien eine sehr ähnliche ist, denn in beiden Mineralien verhält sich der Sauerstoff der

1) *Annales des Mines*, vierte Reihe, Bd. 14 S. 427.

Basen zu dem der Säure wie 1 : 3. Die Basen sind in beiden Mineralien dieselben, Eisenoxydul und Manganoxydul, aber ihr Verhältnifs zu einander ist in beiden Mineralien wechselnd. In den Columbiten von Bodenmais ist 1 Atom Manganoxydul gegen 3; 3,2; 3,6; 3,7 und selbst gegen 4,7 At. Eisenoxydul enthalten. In den Columbiten aus den vereinigten Staaten findet sich ein ähnliches Verhältnifs, doch ist im Allgemeinen noch mehr Eisenoxydul in ihnen enthalten, als in denen von Bodenmais, denn auf 1 At. Manganoxydul sind 3,3; 3,5; 4 und selbst 5,5 At. Eisenoxydul vorhanden. Selbst in den reinen, unzersetzten Columbiten von Grönland ist das Verhältnifs zwischen beiden Oxyden, nach den drei oben angeführten Analysen, kein beständiges, denn nach der einen Analyse kommt 1 At. Manganoxydul auf 3,8 At., nach der zweiten auf 3,3 At., und nach der dritten auf 3,6 At. Eisenoxydul. In dem Columbit vom Ural findet sich 1 At. Manganoxydul gegen nur 1,9 At. Eisenoxydul, und ein fast gleiches Verhältnifs ist in den Columbiten von Chanteloupe. Wir dürfen indessen auf diefs wechselnde Verhältnifs zwischen Manganoxydul und Eisenoxydul keinen grofsen Werth legen, da beide Oxyde sich gegenseitig vertreten können.

Etwas Aehnliches findet auch beim Wolfram statt. Dieses Mineral ist nicht so der Zersetzung unterworfen, wie der Columbit, aber Manganoxydul und Eisenoxydul sind in ihm in mannigfaltigen Verhältnissen enthalten.

Aber weit mehr als das wechselnde Verhältnifs der Basen im Columbit und im Wolfram mufs uns bei der Isomorphie beider Minerale der Umstand auffallen, dafs wir die Säuren in ihnen nicht von gleicher atomistischer Zusammensetzung annehmen. In der Unterniobsäure sind zwei Atome des Metalls mit drei Atomen Sauerstoff verbunden. Ebenso viele Atome Sauerstoff nehmen wir auch nach Berzelius in der Wolframsäure an, und gewifs ist diese Annahme auch wohl richtig, da in den wolframsauren Salzen, die wir für neutrale halten können, der Sauerstoffgehalt der Wolframsäure dreimal so grofs ist, als der der Base.

Die 3 At. Sauerstoff sind aber nach Berzelius mit nur einem Atome des Metalls vereinigt. Er hat indessen keine näheren Betrachtungen und Untersuchungen darüber angestellt, ob in der Wolframsäure 1 oder 2 At. Metall enthalten sind. Die Wolframsäure ist auf nassem Wege keine sehr starke Säure und kann mit der Schwefelsäure, und selbst mit der Chromsäure, an Stärke der Verwandtschaft nicht verglichen werden. Sie ist dabei unlöslich in Wasser, während die Säuren, die bestimmt aus 1 At. Metall und 3 At. Sauerstoff bestehen, fast alle leicht in Wasser löslich sind.

Aus der Isomorphie des Columbits mit dem Wolfram folgt die Isomorphie der Unterniobsäure mit der Wolframsäure [1]), und dadurch wird eine gleiche atomistische Zusammensetzung beider Säuren wahrscheinlich. Die Unterniobsäure aber können wir nicht füglich anders zusammengesetzt annehmen, als wie ich angegeben habe. Wollten wir dieselbe aus 1 At. Metall und 3 At. Sauerstoff zusammengesetzt annehmen, so müfste die Niobsäure, und mit ihr die Tantalsäure, und selbst die Zinnsäure 4 At. Sauerstoff enthalten.

Mit der Wolframsäure atomistisch gleich zusammengesetzt ist die Molybdänsäure, die mit jener in den Bleioxydverbindungen isomorph ist. Wir müssen also auch in der Molybdänsäure zwei Atome Metall mit 3 Atomen Sauer-

1) A. E. Nordenskjöld hat mehrere nicht schmelzbare Oxyde nach der Methode von Ebelmen im krystallisirten Zustande dargestellt, indem er dieselben, in gepulvertem Zustande mit Borax gemengt, der Hitze eines Porzellanofens aussetzte. Es gelang ihm auf diese Weise, Wolframsäure und Unterniobsäure in krystallischem Zustande zu erhalten (Pogg. Ann. Bd. 114 S. 623). Bei der mikroskopischen Besichtignng überzeugte er sich, dafs beide zum rhombischen Systeme gehörten. Bei der Wolframsäure bestimmte er annähernd die Winkel; bei der Unterniobsäure war diefs nicht möglich. Er hatte die Güte, mir kleine Mengen der beiden Säuren zu übersenden. Ich habe die Versuche wiederholt und bei Anwendung von Borsäure statt Borax noch schönere krystallinische Producte erhalten. Durch die mikroskopische Besichtigung beider Säuren wird man die Isomorphie im höchsten Grade wahrscheinlich finden, obgleich die Winkel der kleinen Krystalle nicht mit Sicherheit zu messen sind. Es ist diefs namentlich die Meinung meines Bruders.

stoff vereinigt annehmen. Die Atomgewichte des Wolframs und des Molybdäns müssen nach dieser Annahme mit 2 dividirt werden.

Man kann gegen diese Ansicht die Thatsache anführen, dafs das molybdänsaure Bleioxyd bisweilen Chromsäure enthält, durch welche es ganz roth gefärbt seyn kann [1]). Man könnte hieraus eine Isomorphie und eine gleiche atomistische Zusammensetzung der Molybdänsäure mit der Chromsäure folgern. Die rothe Färbung von einigen Arten des Gelbbleierzes rührt indessen wohl von einer sehr kleinen Menge von Chromsäure her, die vermöge ihrer so stark färbenden Kraft, Substanzen, in denen sie einen ganz unwesentlichen Bestandtheil ausmacht, tief roth färben kann.

Es kann indessen gegen diese neue Ansicht von der atomistischen Zusammensetzung der Wolframsäure und der Molybdänsäure ein Einwand erhoben werden, der schwer zu beseitigen ist. Bei seinen Untersuchungen über die spec. Wärme der einfachen und zusammengesetzten Körper prüfte Regnault auch das metallische Wolfram und das Molybdän, und fand, dafs das Product der spec. Wärme derselben in das Atomgewicht dieser Metalle, wie es Berzelius annahm, eine fast gleiche Zahl gab, wie andere Metalle, über deren Atomgewicht keine verschiedene Ansichten unter den Chemikern stattfinden.

Diese Zahl schwankt bekanntlich, wenn das Atomgewicht des Sauerstoffs gleich 100 angenommen wird, zwischen 38 und 41, welche letztere Zahl indessen bei mehr unreinen Metallen gefunden wurde. Regnault giebt für die beiden Metalle die Zahlen 43,002 und 43,163 an. Corrigirt man diese indessen nach den durch Schneider, Svanberg und Struve berichtigten Atomgewichten, so erhält man 41,8 für Wolfram und 41,49 für Molybdän [2]).

Regnault bemerkt, dafs das Wolfram und das Molybdän, das er zu seinen Versuchen verwandte, nicht rein

1) G. Rose in Pogg. Ann. Bd. 46, S. 639.
2) Pogg. Ann. Bd. 51, S. 236.

gewesen sey und wahrscheinlich Kohle enthielt. Er hat deshalb die Versuche über die spec. Wärme des Wolframs in neuerer Zeit wiederholt [1]): Als er ein Wolframmetall anwandte, dafs aus der Säure durch Wasserstoffgas reducirt, und sodann einem Schmiedefeuer in einem Kohlentiegel ausgesetzt worden war, erhielt er die spec. Wärme 0,03636, welche Zahl mit dem Atomgewicht 1150 multiplicirt 41,81 giebt; er erhielt also ein gleiches Resultat wie früher. Als er indessen ein pulverförmiges Wolframmetall zu seinen Versuchen anwandte, das nur durch Wasserstoffgas reducirt, und darauf nicht ferner im Kohlentiegel erhitzt worden war, erhielt er die spec. Wärme 0,03342, welche Zahl mit dem Atomgewicht multiplicirt 38,43 giebt, also eine Zahl wie er sie bei den meisten Metallen erhalten hat.

1) *Annales de Chimie et de Physique, Sér. III, T. LXIII, p.* 23.

(Schlufs folgt.)

III. Sy der Universität zu Berlin;

1. *Meteo*eisen (Berzelius) und Tänit
(v. R regelmäfsig eingemengt sind.

	Gewicht			
zu-	d. Hauptstücks		aller Stücke	
	Pfd.	Lth.	Pfd.	Lth.**)
1 . .	2	21,30	3	6,82
2 . .	—	9,30	—	9,52
3 . .	—	0,96	—	1,32
4 . .	3	8,55	8	16,83
5 . .	2	13,18	2	25,15
6 . .	—	16,31	—	21,77
7 . .	—	2,38	—	3,26
8 . .	—	7,89	—	11,61
9 . .			—	2,36
zu-				
nd.)				
10 . .	2	19,78	2	22,36
11 . .	—	0,65		
12 . .	—	18,88	2	2,12
13 . .	—	3,20	—	14,34
14 . .	—	0,68		
15 . .	4	2,07	5	0,93
16 . .	—	11,88		
17 . .	—	1,20		
18 . .	10	1,21	17	19,65
19 . .	—	8,03		
20 . .	—	1,03		
21 . .	10	12,80	18	29,14
22 . .	2	26,16		
23 . .	—	10,10	—	10,52
24 . .	—	22,94		
25 . .	—	1,72		
26 . .	1	16,44	1	18,42
27 . .	—	6,27	—	7,17
28 . .	—	4,39		
29 . .	—	1,74		
30 . .	—	6,38		
31 . .	—	14,98	—	26,78

*) Vorträgen. In diesem Verzeichnifs sind
die spä

**)

	Gewicht d. Hauptstücks		Gewicht aller Stücke	
	Pfd.	Lth.	Pfd.	Lth.
	1	2,67	1	22,42
	—	9,92	—	11,95
	—	0,78		
	—	1,74		
rd-Carolina, V. St.	—	1,57		
	—	0,29	—	0,54
	—	0,64	—	1,69
lina, V. St.	—	0,38	—	0,82
	—	0,06		
ca	—	3,61		
	—	2,86		
·olina, V. St.	—	0,28		
V. St.	1	5,55	1	29,85
	—	1,48		
·, V. St.	1	6,70	1	13,51

viduen bestehend.

en [3])	1	5,26	2	8,28
ien [3])	—	4,79		
	—	14,93	—	25,66
ca	—	4,46		
itags- und Boschemannsfluſs)	—	4,55	—	5,11
	—	1,12		
Tennessee, V. St.	—	2,56	—	2,90
	—	0,18		

	—	0,13		

en Krystallen von Olivin.

-Eisen)	1	23,21	5	23,06
	—	15,28	—	27,26
	—	23,31	1	17,52
h. Georgenstadt, Sachsen	—	1,38	—	3,01
	—	5,65		
	—	0,62		

n, Magnetkies, Olivin und Augit.

on Chile	—	28,87		
	—	20,18	1	1,75

ite.

ines Magnesia-Silicats, mit Krystallen und Körnern von
bstanz, sowie von Nickeleisen und Magnetkies.

eufsen	4	23,10	5	1,85
	—	3,39	—	11,88
	—	0,74	—	1,12

	Gewicht			
	d. Hauptstücks		aller Stücke	
	Pfd.	Lth.	Pfd.	Lth.
67	—	0,97		
68	—	25,63	1	23,66
69	—	13,06	—	17,01
70	—	2,81	—	4,67
71	—	1,36		
72	—	13,36	—	18,14
73	—	3,14		
74	—	0,24		
75	—	2,32		
76	—	1,75		
77	—	1,98	—	2,93
78	—	4,30		
79	—	0,37		
80	—	0,21		
81	1	12,83	1	17,20
82	—	6,27	—	8,04
83	5	11,33	5	15,85
84	—	0,14	—	0,18
85	—	0,10		
86	—	1,18		
87	—	0,96		
88	—	0,36	—	0,61
89	—	0,08		
90	—	1,99		
91	—	13,14	—	26,24
92	—	0,42		
93	—	1,05	—	1,27
94	—	0,92		
95	—	2,06	—	4,91
96	—	1,62		
97	—	0,96	—	1,50
98	—	0,64		
99	—	0,06		
100	—	0,48		
101	—	2,49		
102	1	21,34	1	23,44
103	—	3,13	—	3,62
104	—	16,94		
105	—	24,50	—	24,97
106	—	28,85	1	2,88
107	—	9,93	—	13,79
108	—	17,72	—	18,71
109	3	13,83		
110	—	0,96		
111	—	3,84		
112	26	24,30	27	4,39
113	—	3,86		
114	—	0,05		
115	—	0,58		
116	—	0,15	—	0,25
117	—	0,18		
118	—	0,96		
119	—	0,34		
120	1	1,83	4	1,12
121	—	12,02		
122	—	0,40		
123	1	7,35	1	16,20

	Gewicht			
	d. Hauptstücks		aller Stücke	
	Pfd.	Lth.	Pfd.	Lth.
ch	—	2,18		
	—	0,12	—	0,23
	—	1,89	—	2,31
	—	1,09		
	—	2,65	—	3,25
d	—	10,61		
ɜufs	1	11,49	1	13,43
St.	—	1,11	—	0,12
	—	0,05		
	—	0,25		
nd	—	4,76		
	—	0,82	—	0,87
	—	15,81	—	26,93
	—	1,30		
l			—	0,05
	—	0,58		
	—	0,3		

Silicat, möglicher Weise Anorthit, mit einer geringen Nickeleisen.

	—	0,24	—	0,33
	—	4,86	—	5,09
ɜ, Bayern	—	1,43		

engten kleinen Körnern von Chromeisenerz.

Frankreich	—	0,79	—	0,99

($\dot{M}g^{2}\,\ddot{S}i^{3}$)[14]) und Chromeisenerz[15]).

	—	0,28		

ate, mit geringen Mengen von Nickeleisen, Magnetkies ıenden Substanzen.

	—	10,73	—	13,90

e.

			—	1,49
;üd-Africa	—	0,55	—	1,29
', Ungarn			—	0,05

ge Magnetkies und meistentheils viel geringerer Menge ɜnas) und Olivin (Petersburg).

	1	4,28	2	1,42
	—	26,99	6	27,65
	—	0,13		
e, V. St.	—	3,47	—	4,52

*—

Bemerkungen.

[1]) Unter No. 8 sind 4 Stücke enthalten, die dem Museum auf verschiedene Weise zugekommen und von verschiedenem Ansehen sind. Das Hauptstück befand sich in einer Sammlung von Mineralien, die von dem preufsischen Reisenden Sello, der auf Kosten der Regierung Brasilien und die südlich angränzenden Freistaaten bereiste, aber auf der Reise starb, geschickt waren; es hatte den beiliegenden Zettel: Meteoreisen aus der Provinz Gr. Chaco, Geschenk vom Canonego Dr. Bartholo Muños zu Buenos Aires; es zeigt die Widmannstättenschen Figuren deutlich, und nach ihm ist die Stelle in dem Verzeichnifs bestimmt.

Die 2 folgenden Stücke 0,56 und 0,05 Loth schwer, stammen aus der Chladnischen Sammlung, und haben den Zettel: Bezirk St. Jago del Estero, Prov. Chaco Gualambo in S. America; sie sind klein, besonders das eine, nicht angeschliffen, können aber dem Ansehen nach wohl mit dem erstern vereinigt werden.

Das 4. Stück, 3,11 Loth, war auch in einer der Selloschen Sendungen enthalten, hat auf dem Zettel keine andere Angabe als: Meteoreisen aus Tucuman; es ist ein flaches Stück mit feinkörnigem Bruch, würde also zur vierten Varietät gehören. Diese Beschaffenheit scheint mit der des Wiener Stückes aus Tucuman übereinzustimmen, da Partsch (Meteoriten S. 129) von diesem anführt, dafs es dem Eisen vom Senegal ähnlich sehe, das zu der vierten Varietät gehört. Es mufs daher noch unentschieden bleiben, ob die beiden Sello'schen Stücke von einer und derselben Eisenmasse stammen, oder ob unter Gran Chaco und Tucuman zwei ganz verschiedene Fundorte gemeint sind. Nimmt man an, dafs die Stücke von einer Eisenmasse abstammen, und zwar von der grofsen Masse, die Rubin de Celis besucht, und deren Gewicht er auf 300 Ctr. geschätzt hatte, so

würde daraus folgen, dafs die Meteormassen an einer Stelle feinkörnig und an einer andern grobkörnig seyn können, was nicht sehr wahrscheinlich ist.

[7]) Diefs Meteoreisen von Tennessee wurde ohne nähere Angabe von Hrn. C. F. Adae in Cincinnati V. St. Hrn. Ehrenberg, und durch diesen dem mineralogischen Museum mitgetheilt (s. Monatsberichte der k. Pr. Akad. d. Wiss. 1860 S. 517); es ist in seiner Beschaffenheit verschieden von dem bekannten M. von Cosby Creek in Tennessee, was auch Hr. Shepard, als er es hier sah, anerkannte, daher ich es noch einstweilen besonders aufgeführt habe.

[8]) Von dem Eisen von St. Rosa, wie auch von dem von Rasgatà haben Mariano de Rivero und Boussingault (*Ann. de Chimie* 1824, *t.* 25, *p.* 438) Nachricht gegeben. Sie sahen in St. Rosa eine grofse Eisenmasse, deren Gewicht sie auf 750 Kilogramme schätzten, bei einem Schmiede, der sich ihrer als Ambofs bediente. Dieselbe hatte sich auf einem Hügel Tocavita, $\frac{1}{4}$ span. Meile von St. Rosa mit anderen kleineren Stücken in der Nähe gefunden. Andere Eisenmassen sahen sie in dem Dorfe Rasgatà in der Nähe der Saline Zipaquira bei Bogata, darunter Massen von 41 und 22 Kilogramme.

Von dem Eisen von St. Rosa besitzt das Berliner Museum 3 Stücke, 2 gröfsere von 35,26 und 29,98 Loth und 1 kleineres von 3,04 Loth, das von den ersteren abgeschnitten ist. Die ersteren waren früher rundum mit Rinde bedeckt, und wurden mir 1824 von Al. von Humboldt, der sie von Boussingault selbst erhalten hatte, für das Berliner Museum übergeben. Der beigegebene Zettel mit Humboldt's Handschrift hat nur die Bezeichnung: *fer natif de St. Rosa près Tunga.* Wahrscheinlich stammen sie von den einzelnen Stücken her, die um den Hügel Tocavita herumgelegen haben, und von denen Boussingault selbst angiebt, einige gesammelt zu haben. Das Eisen hat einen feinkörnigen Bruch; Widmannstättensche Figuren sind, wie stets bei solchem Meteoreisen, auf einer geschliffenen

und geätzten Fläche nicht zu sehen, wohl aber eine Menge nadelförmiger Krystalle in verschiedenen Richtungen.

Aber auch von dem grofsen Stücke bei dem Schmiede in St. Rosa besitzt das Berliner Museum ein, wenn auch nur ganz kleines 0,025 Loth schweres Stück, das Prof. Karsten von seiner Reise mitgebracht hatte, der, wenn er auch leider selbst nicht an Ort und Stelle gewesen war, es sich doch zu verschaffen gewufst hatte. So klein es ist, so habe ich es doch anschleifen lassen können; ich habe es darauf geätzt, und konnte nun daran die Widmannstättenschen Figuren deutlich erkennen. Es verhält sich also ganz verschieden wie die Boussingault'schen Stücke.

Ganz damit übereinstimmend dagegen ist in Rücksicht der Beschaffenheit seiner geätzten Fläche das Meteoreisen von Rasgatà 4,79 Loth schwer, welches das Berliner Museum durch Partsch aus dem Wiener Kabinette erhalten hat, wo es von einem Stücke abgeschnitten war, das aus der Meteoritensammlung von Heuland stammt, der es selbst von Mariano de Rivero erhalten hatte (Partsch, Meteoriten S. 127).. Eine Bruchfläche ist bei dieser Platte nicht zu sehen.

Wie diese Unterschiede und Aehnlichkeiten sich erklären lassen, müssen weitere Untersuchungen lehren. Vielleicht dafs Hr. Boussingault selbst noch darüber einigen Aufschlufs geben kann. Ich habe einstweilen noch die Boussingault'schen Stücke von St. Rosa mit dem kleinen Stücke von Karsten unter eine Nummer vereinigt, und von dem Stücke von Rasgatà von Partsch getrennt.

[4]) Das Stück der Sammlung ist zu klein, und nicht geeignet um seine Stellung im System bestimmen zu können.

[5]) *Pallasit* nach Pallas benannt, der das Meteoreisen von Krasnojarsk entdeckt hat, das erste, und immer noch eine der vorzüglichsten Abänderungen dieser Art.

[6]) Der Name dieses Eisenmeteoriten von *μέσος* in der Mitte stehend und *σίδηρος* Eisen, da er aus einer ziemlich gleichen Menge von metallischen Gemengtheilen und Silicaten besteht (vergl. Monatsbericht der k. Pr. Akademie d. Wiss. Jan. 1863.

7) *Chondrit* von *χόνδρος*, die kleine Kugel, nach der kugligen Structur dieser Meteoriten.

8) *Renazzo.* Die Stellung dieses Meteoriten ist nur vorläufig, da die Kleinheit der Stücke keine genauere Untersuchung verstattete.

9) *Gouv. Poltawa,* aus der Wiener Sammlung von Partsch erhalten (vgl. dessen Meteoriten S. 44).

10) *Howardit.* Nach Howard benannt, dem wir die erste Analyse eines Meteorsteins verdanken.

11) *Loutolax.* So wurde der Name von Nordenskiöld, der diesen Meteoriten zuerst beschrieben hat, geschrieben. (Vergl. *Bidrag till närmare kännedom af Finlands Mineralier och Geognosie, p.* 99. Berzelius in Pogg. Ann. 1834, Bd. 33 letzte Seite und Otto Buchner daselbst 1862, Bd. 116, S. 643.

12) *Chassignit* von Chassigny, wo der bis jetzt einzige bekannte Meteorit dieser Art gefallen ist.

13) Name nach dem Fundort des ebenfalls bis jetzt einzigen Meteoriten dieser Art.

14) Vergl. die Anmerkung 16.

15) Die Gründe für die angegebene Ansicht über die Zusammensetzung dieses Meteoriten sind in der angeführten und nächstens bekannt zu machenden Abhandlung ausführlich angegeben.

16) *Chladnit.* Ich schlage vor, diesen Namen mit dem Shepard das in dem Meteoriten von Bishopville vorkommende Mineral $\dot{M}g^{2}\ddot{S}i^{3}$ bezeichnet hat, diesem Meteoriten selbst zu geben, da es wohl zweckmäfsiger scheint, nach Chladni, der sich so viele Verdienste um die Meteoritenkunde erworben hat, einen Meteoriten als ein Mineral zu benennen, wenn auch dieses bis jetzt sich nur in Meteoriten gefunden hat. Ich möchte dann weiter vorschlagen, den bisherigen Chladnit Shepardit zu nennen, da das Mineral, welches Haidinger so benannt hat, und von Shepard für Schwefelchrom gehalten wird, bis jetzt weder in mineralogischer noch chemischer Hinsicht genau gekannt ist.

¹⁷) *Eukrit* von εὔκριτος, deutlich, wohl bestimmbar, da die Meteorite dieser Abtheilung aus Gemengtheilen bestehen, die leicht erkennbar sind, und sich mit völliger Sicherheit haben bestimmen lassen.

IV. *Ueber das Wärmeleitungsvermögen des Kupfers und des Eisens bei verschiedener Temperatur*[1]; von J. A. Ångström.

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus: *Oefversigt af K. Vetensk. Förhandl.* 1862. *No.* 2.)

---

§. 1.

In einem der K. Akad. am 9. Jan. 1861 eingereichten Aufsatz beschrieb ich eine neue Methode zur Bestimmung des Wärmeleitungsvermögens der Metalle, durch welche diese wichtige Constante in *bekannten*, oder leicht mit Genauigkeit bestimmbaren Gröfsen ausgedrückt erhalten wird, während die älteren, zu diesem Zwecke angewandten Methoden nur *relative* Werthe liefern. Um die Anwendbarkeit der Methode noch ferner zu bestätigen und auch um eine erste Bestimmung über die *Veränderung des Leitungsvermögens mit der Temperatur* zu erhalten, habe ich die in meinem ersten Aufsatz angeführten Versuche mit Kupfer und Eisen fortgesetzt, mit der Abänderung jedoch, dafs ich Stäbe von bedeutend gröfseren Dimensionen anwandte.

Die Frage, ob das Wärmeleitungsvermögen der Metalle eine Function der Temperatur sey oder nicht, schien mir

1) Zusatz zu dem früheren Aufsatz: *Ny method att bestämma kropppars förmåga för värme* (*Oefversigt etc.* 1861). — In der deutschen Uebersetzung dieses Aufsatzes (Pogg. Ann. Bd. CXIV) hat sich ein Fehler eingeschlichen. S. 527 Z. 10 v. u. mufs es heifsen: *Minute*, statt *Zeitsekunde*. Eine Minute ist nämlich überall als *Zeiteinheit* angenommen.

ein nicht unbedeutendes theoretisches Interesse zu besitzen, nicht allein für die Wärmetheorie an sich, sondern auch für eine anscheinend mit ihr im nächsten Zusammenhang stehende Disciplin, nämlich die Elektricitätslehre. Diese Frage ist von früheren Experimentatoren verschiedenartig beantwortet worden: ein Theil derselben, wie Despretz, nimmt an, dafs der Werth von k (dem Leitungsvermögen) unabhängig von der Temperatur sey, und dafs die Abweichung von dem geometrischen Gesetz, welche die Wärme-Abnahme in Stäben von Blei, Eisen oder anderen schlechteren Wärmeleitern zeigt, hauptsächlich herrühre von der Dicke des Stabes und in Folge defs von der Temperatur-Ungleichheit der verschiedenen Punkte in einem und demselben Querschnitt des Stabes, welche mit den Voraussetzungen, die der Fourier'sche Theorie zum Grunde liegen, im Widerspruch stehe; während andere, wie Langberg, Wiedemann und Franz annehmen, k sey constant für gute Wärmeleiter, wie Kupfer, aber veränderlich mit der Temperatur für die übrigen.

In der That läfst sich die Frage nicht beantworten auf dem von den genannten Experimentatoren eingeschlagenen Wege, nämlich durch Bestimmung der Temperatur an den verschiedenen Punkten eines Stabes, der an einem Ende zu einer constanten Temperatur erhitzt wird. Denn fürs Erste können die dabei beobachteten Abweichungen vom geometrischen Gesetz eben sowohl in einem veränderten Werthe des Ausstrahlungsvermögens der Oberfläche, von welchem die Wärmefortpflanzung in gleichem Maafse abhängt, ihren Grund haben, als in Veränderungen der Leitung. Zweitens ist die Methode für die besseren Wärmeleiter zu wenig empfindlich, um so kleine Veränderungen im Leitungsvermögen mit Genauigkeit angeben zu können, was sich am besten dadurch zeigt, dafs, wenn man, wie Despretz bei seinen letzten Versuchen gethan, Stäbe von schlechten Wärmeleitern (Marmor) nimmt, ihnen aber so grofsen Querschnitt giebt, dafs die Wärme längs dem Stabe sehr langsam abnehmen mufs, die Abweichungen von dem geometrischen

Gesetz unmerklich werden, wenigstens bei Temperaturen der Stäbe, welche die Temperatur des Zimmers nicht um mehr als 30 bis 40° C. übersteigen.

Endlich ist auch klar, dafs wenn die von Wiedemann und Franz aufgestellte Proportionalität zwischen dem Wärme- und Elektricitäts-Leitungsvermögen für die Theorie Bedeutung haben und nicht ein blofs zufälliges Zusammentreffen seyn soll, es nicht hinreicht, dafs die Metalle sich in Bezug auf beide Leitungsvermögen gleich verhalten, sondern dafs diese Gleichheit sich unverändert bei allen Temperaturen erhalten mufs, was wiederum nicht möglich ist, sobald nicht bei einem und demselben Metall der Coëfficient des Leitungsvermögens gleich ist für Wärme und Elektricität. Da man nun bisher keinen Körper angetroffen hat, dessen Leitungsvermögen für Elektricität nicht mit der Temperatur variirte, so mufs diefs auch der Fall seyn bei den entsprechenden Wärme-Constanten.

Nach Vorausschickung dieser Bemerkungen gehe ich nun zu den Versuchen selbst über.

§. 2.

Die angewandten Stäbe waren 1178 Mllm. lang und 35 Mllm. dick. Der Abstand zwischen den Löchern zur Einsenkung der Thermometer betrug 200 Mllm. und der Durchmesser jedes Lochs 2 Mllm. bei den Versuchen mit dem Kupferstabe und bei den ersten Versuchen mit dem Eisenstabe. Später wurden die Löcher bei dem Eisenstabe aufgebohrt, um empfindlichere Thermometer anwenden zu können. Die Dauer der Periode betrug bei den Versuchen mit dem Kupferstabe, einen einzigen ausgenommen, 24 Minuten und bei den Versuchen mit dem Eisenstabe 32 Minuten.

Der Apparat zur Erwärmung und Abkühlung war dahin abgeändert, dafs das kalte Wasser und der Wasserdampf nicht abwechselnd durch eine und dieselbe Hülse um den Stab geleitet wurden, sondern dafs für jedes dieser Mittel eine besondere Leitung angebracht war. Dadurch,

dafs man diese Leitungshülsen ihren Ort um den Stab wechseln liefs und ihren Abstand von einander veränderte, konnte man verschiedene Mitteltemperaturen für die Stäbe erreichen und somit zur Kenntnifs ihres Leitungsvermögens bei verschiedener Temperatur gelangen. Mit dem Kochapparat war auch die Veränderung vorgenommen, dafs der Dampf, nachdem er durch einen Kühlapparat gegangen war, zum Kochgefäfs zurückgeführt wurde, wodurch man das Kochen ohne Zufüllung von Wasser beliebig lange fortsetzen konnte.

Bei Berechnung der Beobachtungen habe ich denselben Weg wie in meinem früheren Aufsatz eingeschlagen. Um indefs die periodischen Variationen zu befreien von dem Fehler, der durch Einflufs von Variationen in der Mitteltemperatur des Stabes entstehen konnte, die man secular nennen kann, so habe ich bei der Berechnung combinirt

$$\frac{1+1'}{2} \text{ mit } 12, \quad \frac{2+2'}{2} \text{ mit } 13 \text{ usw.},$$

$$1' \text{ mit } \frac{12+12'}{2}, \quad 2' \text{ mit } \frac{13+13'}{2} \text{ usw.},$$

wenn nämlich die Beobachtungen in den 24gliedrigen Perioden bezeichnet werden mit

(1. Periode): 1, 2, 3, ... 12, 13, 14, ... 24
(2. Periode): 1', 2', 3', ... 12', 13', 14' ... 24'.

Die Nothwendigkeit hievon zeigte sich besonders bei dem Eisenstabe, bei welchem nach dreistündiger Fortsezzung des Versuchs die Mitteltemperatur noch keinen ganz constanten Werth angenommen hatte; aufserdem mufste diese immer etwas variiren, in Folge der Veränderungen der Zimmertemperatur, welche sich bei einem Versuch, der mehrere Stunden dauert, nicht vermeiden lassen.

Beim Eisenstabe habe ich die 32 Beobachtungen, aus welchen die Periode besteht, nicht zusammen berechnet, sondern vertheilt in zwei Reihen, 16 in jeder, und endlich von den aus beiden Reihen berechneten Werthen das Mittel genommen.

Bis auf drei Ausnahmen sind die in folgender Tabelle

berechneten Werthe das Resultat von doppelten Beobachtungsreihen, bei welchen die Thermometer ihre Plätze wechselten, und wodurch der Fehler im Werthe der Skalen, vermöge der ungleichen Empfindlichkeit der Thermometer, eliminirt wurde. Da *jede* solche Doppelreihe mindestens vier vollständige Perioden enthielt, so folgt, dafs die aus den 24 Perioden berechneten Werthe sich mindestens auf 192 Ablesungen, und beim Eisenstabe auf 256 stützen.

Bei allen Versuchen ward das eine Thermometer vom Hrn. Adjuncten Thalén, das andere von mir beobachtet.

Kupferstab, Thermometer No. II und III.

No.	Periode	$\frac{k}{c\delta}$	Temp.	Anmerkungen.
1	24'	62,19	71°,5	Einzelne Reihe. Erhitz. mittelst Gasflamme
2	24	63,61	55 ,0	» » » » Wasserdampf
3	24	63,64	56 ,6	Doppelreihe » » »
4	16	65,77	41 ,0	» » » »
5	24	65,95	42 ,4	» » » »
6	24	66,07	32 ,2	» » » »
7	24	66,45	28 ,8	» » » »

Eisenstab.

1	32'	10,487	43°,4	Einfache Reihe: Therm. No. 2 u. 3
2	32	10,429	43 ,7	Doppelte Reihe: Therm. *A* und *B*
3	32	10,279	18 ,9	

Berechnet man für den Kupferstab die Werthe von

$$\frac{k}{c\delta}$$

nach der Methode der kleinsten Quadrate und unter Annahme, dafs alle Beobachtungen ein gleiches Stimmrecht haben, so erhält man

$$\frac{k}{c\delta} = 69{,}77\,(1 - 0{,}001519\,t),$$

und wenn man die beobachteten Werthe des besagten $\frac{k}{c\delta}$ nach dieser Formel berechnet, bekommt man:

No.	Temperatur t	Berechnet $\frac{k}{c\delta}$	Unterschied zwischen Beobachtung und Rechnung
1	71°,5	62,192	— 0,002
2	55 ,0	63,941	— 0,331
3	56 ,6	63,771	— 0,131
4	41 ,0	65,424	+ 0,346
5	42 ,4	65,276	+ 0,674
6	32 ,2	66,357	— 0,287
7	28 ,8	66,717	— 0,267
			$\Sigma\varepsilon^2 = 0,8544$

Der wahrscheinliche Fehler im Werthe der Constanten 69,77, oder des Leitungsvermögens bei 0°, wird hieraus erhalten

$$= \pm 0,1093.$$

Ebenso erhält man den wahrscheinlichen Fehler im Werthe von 15,19, oder der procentischen Veränderung im Leitungsvermögen für 100°,

$$= \pm 0,3392.$$

Wollte man zur Berechnung von $\frac{k}{c\delta}$ annehmen die Formel

$$\frac{k}{c\delta} = a(1 - \alpha t + \beta t^2),$$

so würde dadurch $\Sigma\varepsilon^2$ sicher vermindert werden; da indefs die Beobachtungen innerhalb zu enger Gränzen fallen, um den Werth von β mit einiger Genauigkeit zu erhalten, so hielt ich es für überflüssig, diese Berechnung auszuführen.

In den Werth des Temperaturcoëfficienten α, welcher im Vorhergehenden erhalten wurde, gehen auch die Temperaturveränderungen ein, welchen der Werth von δc unterworfen ist. Da indefs diese Veränderungen, soweit man sie kennt, wenigstens innerhalb der bei den Beobachtungen vorkommenden Temperaturgränzen, nicht bedeutend sind, und bei steigender Temperatur δ ab- und c zunimmt, so müssen dieselben den Werth des Wärmecoëfficienten nur unbedeutend afficiren können.

Nimmt man an

$$c\delta = 0,84476,$$

so erhält man:

$$k = 58{,}94\,(1 - 0{,}001519\,t).$$

Berechnet man den Werth von $\frac{k}{c\delta}$ aus den in der Tafel aufgestellten zwei letzten Bestimmungen für das *Eisen*, welche vollkommen vergleichbar mit einander sind, so erhält man

$$\frac{k}{c\delta} = 13{,}458\,(1 - 0{,}002874\,t)$$

und, wenn man setzt

$$c\delta = 0{,}8862$$

wird

$$k = 11{,}927\,(1 - 0{,}002874\,t).$$

Die erste der in der Tafel aufgestellten Bestimmungen für das Eisen, welche nicht in die Berechnung der eben angeführten Formel einging, kann indefs zur ferneren Controle der Richtigkeit der Beobachtungen dienen, um so mehr, als bei dieser Beobachtungsreihe andere Thermometer angewandt wurden und die Durchmesser der Löcher in dem Stabe nur 2 Mllm. betrugen, während sie bei den späteren Versuchen 3 Mllm. waren.

Zum Vergleich berechnete ich hier auch die in dem früheren Aufsatz mitgetheilten Beobachtungen an dabei gebrauchten Kupferstäben und fand:

$$\frac{k}{c\delta} = 72{,}96\,(1 - 0{,}00214\,t),$$

folglich

$$k = 61{,}63\,(1 - 0{,}00214\,t).$$

Die Ungleichheit des Werthes, sowohl von a, als von α, bei beiden Bestimmungen, dürfte sich genügend erklären aus einer Verschiedenheit der chemischen Beschaffenheit der angewandten Stäbe. Hier mufs nämlich bemerkt werden, dafs der grofse jetzt gebrauchte Kupferstab im vorigen Jahre direct aus Avesta bezogen ward und aus Fahlun-Kupfer besteht, während die zu den früheren Untersuchungen angewandten kleinen Stäbe schon vor mehreren Jahren hier in Upsala erhalten waren, ohne dafs ich näher angeben kann,

von wo sie herstammen. Aus älteren Analysen weiſs man indeſs, daſs das Fahlun-Kupfer Eisen enthält.

§. 3.

Die aus vorstehenden Beobachtungen berechneten Werthe der Wärmecoëfficienten für das Leitungsvermögen des Kupfers und Eisens sind indeſs geringer, als man sie im Allgemeinen bei Versuchen über das Leitungsvermögen dieser Metalle für Elektricität gefunden hat. Da indeſs die neuesten Versuche von Matthiessen mit Kupfer beweisen [1]), daſs dieser Coëfficient bedeutend an Gröſse variirt, von 8 bis 42 Proc. für 100°, je nach der Reinheit und übrigen Beschaffenheit des Metalls, so kann man vor der Hand nicht entscheiden, ob die erhaltenen Coëfficienten auch für Elektricität gelten oder nicht. Die Frage kann nur durch eine directe Bestimmung des Elektricitäts-Leitungsvermögens beider Metalle entschieden werden. Auch muſs diese Bestimmung, um strenge gültig zu seyn, bei Stäben in demselben Zustande gemacht werden, welchen sie bei den Wärmeversuchen besaſsen, weil, bei der Ausziehung des Metalls zu Draht, das Leitungsvermögen leicht eine Veränderung erleiden kann. Dabei stöſst man indeſs, in Betreff der Dicke der Stäbe, auf nicht unbedeutende Schwierigkeiten. Ein vorläufiger Versuch, bei welchem die groſsen Kupfer- und Eisenstäbe Theile einer sogenannten Wheatstone'schen Brücke bildeten, gab kein sicheres Resultat, weil die kleinste Veränderung im Contact zwischen den Stäben und den übrigen Theilen der Brücke sich von groſsem Einfluſs erwies. Ich hoffe jedoch, diese Schwierigkeiten überwinden zu können.

§. 4.

Durch gegenwärtige Untersuchung glaube ich indeſs dargethan zu haben:

1) die Anwendbarkeit und hinreichende Genauigkeit der Methode, auch zur Bestimmung der Veränderungen, welche das Leitungsvermögen durch verschiedene Temperatur erleidet;

1) Pogg. Ann. Bd. 114 S. 310.

2) dafs das Leitungsvermögen für gute Wärmeleiter, wie *Kupfer*, Veränderungen unterworfen ist, vergleichbar mit denen, welche bei weniger guten Wärmeleitern, wie *Eisen*, vorkommen; wodurch denn

3) die Proportionalität, welche als stattfindend zwischen dem Leitungsvermögen der Körper für Wärme und Elektricität angenommen wird, an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

V. *Ueber die elektrische Leitungsfähigkeit von Thallium und Eisen und über den Einflufs der Temperatur auf dieselbe;*
von A. Matthiefsen und C. Vogt.

In einer früheren Abhandlung [1]) ist gezeigt worden, dafs das elektrische Leitungsvermögen einer gröfsern Anzahl reiner Metalle zwischen 0° und 100° C. in demselben Maafse abnimmt, nämlich im Mittel 29,307 Proc. Bei der Ausdehnung unserer Versuche auf andere Metalle und die Legirungen haben wir gefunden, dafs Thallium und Eisen zwei Ausnahmen zu diesem Gesetze bilden. Die Resultate der Versuche mit diesen Metallen theilen wir im Folgenden mit.

Eine geringe Quantität Thallium wurde uns von Hrn. Crookes, dem Entdecker dieses neuen Metalls, mit grofser Bereitwilligkeit geliehen. Die ausgezeichnete Weichheit des Thallium, welche die des Blei bei Weitem übertrifft, gestattete es, mit Leichtigkeit ein Stück mit dem Messer abzuschneiden, um damit eine kleine Presse zu füllen, wie sie Pogg. Ann. Bd. C, S. 178 beschrieben ist, und mit Hülfe derselben ohne Anwendung von Wärme einen Draht zu pressen. Der Draht trat aus der feinen, runden Oeff-

1) »Ueber den Einflufs der Temperatur auf die elektrische Leitungsfähigkeit der Metalle; von A. Matthiefsen und M. von Bose«, Pogg. Ann. Bd. CXV, S. 353.

nung der Presse in eine Röhre, gefüllt mit Wasser, welches, wenn es frei von Luft ist, die Oxydation des Metalls für einige Zeit verhindert. In der Luft verliert das Thallium sehr schnell seinen Glanz und ist bald mit einer dünnen Oxydschicht bedeckt. Der Umstand, dafs dieser wenn auch noch so feine Ueberzug, wie im Falle von Zink oder Blei, das Metall vor einer tiefer gehenden Einwirkung des Sauerstoffs schützt, erlaubte es den Fehler zu vernachlässigen, welcher durch die oberflächliche Oxydation in der kurzen Zeit veranlafst wurde, während welcher wir mit dem Drahte in der Luft zu manipuliren genöthigt waren. Eine gröfsere Berechtigung für dieses Zugeständnifs erblickten wir darin, dafs Drähte, von derselben Probe Metall, zu verschiedenen Zeiten geprefst und für verschiedene Dauer der Atmosphäre ausgesetzt, dieselbe Leitfähigkeit besafsen; wäre die Oxydation eine mit der Zeit nach dem Innern der Drähte gleichmäfsig fortschreitende gewesen, so hätten sich grofse Unterschiede in dem Leitungsvermögen der verschiedenen Drähte zeigen müssen. Ebenso fanden wir, dafs der Draht, obwohl Alkohol auf Thallium einzuwirken scheint, mit einer Lösung von Schellack in Alkohol gefirnifst werden konnte, weil die geringe, im ersten Ueberzug enthaltene Menge Alkohol sich so schnell verflüchtigte, dafs sie in der kurzen Zeit keinen Einflufs auf das Metall ausübte; in der That fanden wir den Widerstand eines Drahtes unverändert, nachdem drei oder vier Schichten Schellack auf ihn eingetrocknet waren. Der Grund für das Firnissen war, den Draht gegen eine schädliche Einwirkung des heifsen Oeles zu schützen.

Der Apparat und die Vorsichtsmaafsregeln, welche bei der Bestimmung der Leitfähigkeiten bei verschiedenen Temperaturen in Anwendung kamen, finden sich ausführlich in der schon citirten Abhandlung beschrieben. Die benutzten Normalwiderstände waren von Neusilber, und deren Werth durch eine Vergleichung mit der Gold-Silberlegirung [1]) bestimmt worden. Die so erhaltenen Zahlen wurden der leich-

1) Pogg. Ann. Bd. CXII, S. 353

tern Vergleichung mit frühern Beobachtungen wegen, auf den Widerstand eines hartgezogenen Silberdrahtes reducirt, dessen Leitfähigkeit = 100 bei 0° C. ist, wenn die der Gold-Silberlegirung 15,03 bei derselben Temperatur ist.

Wie bei den meisten andern Metallen zeigte sich auch beim Thallium der Widerstand eines Drahtes verändert, welcher für einige Zeit auf 100° erwärmt war. Es war daher nothwendig, die Drähte für mehrere Tage auf dieser Temperatur zu erhalten, ehe keine weitere Aenderung in der Leitungsfähigkeit beim Zurückgehen auf dieselbe Temperatur bemerkt werden konnte.

Die Länge des *ersten Drahtes* war 158^{mm}, sein Durchmesser 0^{mm},502.

Beobachtete Leitungsfähigkeit			reduc.[1]) auf 0°
vor dem Erhitzen des Drahtes:	8,808	bei 13°,2	9,290
do. nach 1täg. Erhitzen auf 100°:	8,939	» 10 ,8	9,338
» » 2täg. Erhitzen:	8,941	» 11 ,8	9,378
» » 3täg. Erhitzen:	8,949	» 11 ,6	9,378
» » 4täg. Erhitzen:	8,990	» 10 ,2	9,368

Die Mittel der Leitungsfähigkeiten, welche bei jeder der folgenden Temperaturen gefunden wurden, waren:

° C	beobachtet	berechnet	Differenz
10,40	8,987	8,979	+0,008
25,07	8,460	8,466	−0,006
39,22	7,996	8,006	−0,010
54,43	7,551	7,550	+0,001
69,68	7,138	7,132	+0,006
85,95	6,742	6,729	+0,013
100,13	6,404	6,414	−0,010.

Die aus diesen Beobachtungen abgeleitete Formel, aus welcher die Leitfähigkeiten berechnet wurden, war:

1) Die Weise, in welcher die Reduction dieser Werthe geschah, s. Pogg. Ann. Bd. CXV, S. 366.

$$\lambda = 9{,}364 - 0{,}037936\,t + 0{,}00008467\,t^2, \text{ oder}$$
$$\lambda_1 = 100 - 0{,}40513\,t + 0{,}0009042\,t^2,$$

entsprechend einer Abnahme der Leitungsfähigkeit zwischen 0° und 100° von 31,471 Proc.

Zur Controle wurde die Leitungsfähigkeit eines *zweiten Drahtes* bestimmt, dessen Länge 187^{mm} und dessen Durchmesser 0^{mm},421 war. Dieselbe wurde zu

8,610 bei 15°,6

gefunden, was nach der Reduction mit Hülfe der obigen Formel dem Werthe

9,169 bei 0° C.

entspricht.

Für den ersten Draht ergab die erste Beobachtung 0,290 bei 0°, und wir finden daher als das Mittel für die Leitfähigkeit des reinen Thallium

9,230 bei 0° C.

Obwohl, wie der zweite Theil dieser Abhandlung zeigen wird, uns schon im Eisen ein Beispiel bekannt war, dessen procentische Abnahme in der Leitungsfähigkeit zwischen 0° und 100° gröfser als 29,307 Proc. war (dem mittleren Werthe für die beobachtete Abnahme von 11 Metallen) so glaubten wir doch noch durch weitere Versuche die Richtigkeit unserer Beobachtungen bestätigen zu müssen. Wir wandten uns daher an Hrn. Prof. Lamy in Lille, welcher uns mit grofser Güte und Liberalität zwei kleine Barren Thallium von verschiedener Darstellung zur Verfügung stellte. Die damit erhaltenen Resultate bestätigen vollkommen diejenigen, welche wir mit Hrn. Crookes' Metall gewonnen haben, sowohl hinsichtlich der Leitfähigkeit, als deren procentische Abnahme.

Die Resultate der Beobachtungen sind folgende:

Erster Barren.

Erster Draht.

Länge $= 205^{mm}$,
Durchmesser $= 0^{mm},553$.

		reducirt auf 0°
Beobachtete Leitungsfähigkeit		
vor dem Erhitzen des Drahtes:	8,881 bei 11°,8	9,330
do. nach 1täg. Erhitzen auf 100°:	8,986 » 10 ,0	9,370
» » 2 » »	8,953 » 11 ,9	9,410
» » 3 » »	8,901 » 13 ,4	9,413

Die Mittel der Leitungsfähigkeiten, welche bei jeder der folgenden Temperaturen gefunden wurden, waren:

° C.	beobachtet	berechnet	Differenz
13,75	8,903	8,894	+0,009
25,23	8,477	8.483	−0,006
38,80	8,021	8,031	−0,010
54,68	7,544	7,547	−0,003
70,56	7,122	7,111	+0,011
82,71	6,819	6,811	+0,008
99,57	6,433	6,441	−0,008.

Die aus diesen Beobachtungen abgeleitete Formel, aus welcher die Leitfähigkeiten berechnet wurden, war:

$$\lambda = 9{,}419 - 0{,}039520\,t + 0{,}00009656\,t^2, \text{ oder}$$
$$\lambda_1 = 100 - 0{,}41958\,t + 0{,}0010252\,t^2.$$

entsprechend einer Abnahme der Leitungsfähigkeit zwischen 0° und 100° von 31,706 Proc.

Ein *zweiter Draht* von demselben Metallstücke, dessen Länge 136^{mm} und dessen Durchmesser $0^{mm},532$ war, leitete

8,433 bei 17°,8,
oder reducirt 9,082 » 0° C.

Die Leitungsfähigkeit eines *dritten Drahtes* von 141^{mm} Länge und $0^{mm},449$ Durchmesser war

8,758 bei 12°,4,
oder reducirt 9,223 » 0° C.

Die erste Beobachtung bei dem ersten Draht ergab 9,330 bei 0° C., und nehmen wir nun das Mittel der für

die drei verschiedenen Drähte gefundenen Werthe, so finden wir für die Leitungsfähigkeit des ersten Barren

9,212 bei 0° C.

Zweiter Barren.

Erster Draht.

Länge $= 155^{mm}$
Durchmesser $= 0^{mm},502$.

		reducirt auf 0°
Beobachtete Leitungsfähigkeit		
vor dem Erhitzen des Drahtes:	8,377 bei 14°,8	8,866
do. nach 1täg. Erhitzen auf 100°:	8,692 » 10 ,0	9,032
» » 2 » »	8,764 » 8 ,6	9,058

Die Mittel der Leitungsfähigkeiten, welche bei jeder der folgenden Temperaturen gefunden wurden, waren:

° C.	beobachtet
9,0	8,747
54,5	7,258
100,0	6,240.

Aus diesen Beobachtungen wurde die folgende Formel abgeleitet:

$$\lambda = 9{,}054 - 0{,}034697\,t + 0{,}00006554\,t^2, \text{ oder}$$
$$\lambda_1 = 100 - 0{,}38322\,t + 0{,}0007239\,t^2,$$

entsprechend einer Abnahme der Leitungsfähigkeit zwischen 0° und 100° von 31,083 Proc.

Ein *zweiter Draht* von $135^{mm},5$ Länge und $0^{mm},542$ Durchmesser leitete

8,507 bei 21°,2,
oder reducirt 9,226 » 0° C.

Nehmen wir das Mittel aus diesem Werthe und der ersten am ersten Drahte gemachten Beobachtung, so finden wir die Leitungsfähigkeit des zweiten Barren

9,046 bei 0° C.

Aus dem Vorhergehenden ist ersichtlich, dafs die für die verschiedenen Proben des Metalls gefundenen Leitfähigkeiten sehr nahe unter einander übereinstimmen. Dieselben sind:

	Leitfähigkeit bei 0°:	Proc. Abnahme in der Leitfähigkeit zwischen 0° und 100° C.:
Für Hrn. Crookes' Metall,	9,230	31,471
» » Lamy's Metall, 1. Barren:	9,212	31,706
» » » » 2. »	9,046	31,083
Mittel:	9,163	31,420,

und wenn wir aus diesem Mittel die Formel für die Correction der Leitfähigkeit von Thallium für die Temperatur t ableiten, so finden wir den Ausdruck

$$\lambda = 9,163 - 0,036894\,t + 0,00008104\,t^2,$$

worin λ die Leitungsfähigkeit bei t^0 C. bezeichnet.

Zur Berechnung dieser Formel diente das Mittel der drei obigen, auf dieselbe Einheit reducirten Formeln, nämlich:

$$\lambda = 100 - 0,40264\,t + 0,0008844\,t^2.$$

Da Thallium in seinen Eigenschaften vielfach dem Blei gleicht, so schien es uns von besonderem Interesse, zu untersuchen, ob auch sein Verhalten gegen Elektricität ein gleiches seyn würde, ob nämlich die Leitfähigkeit seiner Legirungen mit Zinn, Kadmium oder Zink derjenigen entspräche, welche sich aus dem Mittel der Volumina der resp. angewandten Metalle berechnet. Wir sind Hrn. Crookes verbunden für die Darstellung einer Legirung von Thallium und Zinn, welche Spuren des letztern Metalls enthielt. Ihr Leitungsvermögen zeigte sich niedriger, als das des reinen Thallium, wodurch bewiesen ist, dafs durch das Hinzufügen eines bessern Leiters (Zinn leitet bei 0° C. 12,366) die Leitungsfähigkeit des Metalls herabgedrückt wird. Diese Beobachtung wurde bestätigt durch die Resultate, welche eine aus Hrn. Lamy's Thallium dargestellte und Spuren von Kadmium enthaltende Legirung lieferte (Kadmium leitet bei 0° C. 23,725). Thallium scheint demnach zu der Classe von Metallen zu gehören [1]), welche legirt mit Blei, Zinn, Kadmium, Zink, oder unter einander, die Elektricität *nicht* in dem Verhältnisse ihrer relativen Volumina leiten, sondern

1) Pogg. Ann. Bd. CX, S. 191.

stets in einem geringen Maafse, — und nicht zu der Classe von Metallen, zu denen Blei gehört, deren Leitungsfähigkeit nämlich, wenn sie unter einander legirt sind, immer die aus dem Verhältnifs der relativen Volumina berechnete ist.

Die Leitfähigkeiten der eben angeführten Legirungen des Thallium werden wir in Kurzem in unserer Arbeit »Ueber den Einflufs der Temperatur auf die elektrische Leitungsfähigkeit der Legirungen« ausführlicher besprechen.

Wir sind Hrn. Prof. Percy zu grofsem Danke verpflichtet für die Eisenproben, welche zu der folgenden Untersuchung gedient haben, und die er uns in der That alle, mit Ausnahme der beiden letzten, aus seiner Sammlung geliehen hat. Da einige derselben von Hrn. Tookey in seinem Laboratorium analysirt worden sind, und deren Zusammensetzung daher genau bekannt war, so hielten wir es von um so gröfsern Interesse, dieselben auf ihr Leitungsvermögen zu prüfen, als daraus der Einflufs fremder Körper auf dasselbe erkannt werden konnte.

Zuerst wollen wir unsere Beobachtungen mittheilen und dann daran einige Bemerkungen anknüpfen.

Die unter No. 1, 2, 3 und 4 aufgeführten Reihen gehören dem Elektrotypen-Eisen an, welches aus einer Lösung von reinem schwefelsauren Eisenoxydul niedergeschlagen war. Die Streifen waren sehr dünn und porös, so dafs wir nicht im Stande waren, übereinstimmende Werthe für die Leitfähigkeit zu erhalten, aber wir konnten die procentische Abnahme der letztern zwischen 0° und 100° bestimmen, und haben deshalb die zuerst beobachtete Leitungsfähigkeit = 100 angenommen.

(Hier folgen die Tabellen.)

Wir möchten hier den Grund anführen, weshalb wir Beobachtungen in nur drei Intervallen zwischen 0° und 100° C. genommen haben. Der Versuch lehrte, dafs fast dieselbe Formel aus drei Werthen abgeleitet werden konnte, wie aus sieben oder mehr, sobald die Temperatur der zwei-

	sen, von dem- vie No. 1.	No. 4. No. 3 in Luft geglüht.		
Leitungsfähigkeit des Streifens	lucirt auf 0°	° C.		reducirt auf 0°
vor dem Erhitzen	108,997	21°,3	100,000	111,436
do. nach 1tägigem Erhitzen auf 100°	109,299	17 ,2	102,944	112,356
do. nach 2tägigem Erhitzen auf 100°	—	17 ,6	102,705	112,323
do. nach 3tägigem Erhitzen auf 100°	—	—	—	—
Die Mittel der Leitungsfähigkeiten, welche bei jeder der folgenden Temperaturen gefunden wurden, waren	02,958	10°,0		107,025
	82,324	55 ,0		85,427
	67,396	100 ,0		69,636
Die aus diesen Beobachtungen abgeleitete Formel war:	$+ 0{,}0014404\,t^2$	$\lambda = 112{,}615 - 0{,}57315\,t + 0{,}0014341\,t^2$		
	$+ 0{,}0013221\,t^2$	$\lambda^1 = 100 - 0{,}50895\,t + 0{,}0012735\,t^2$		
Entspr. einer Abnahme von	:.	38,160 Proc.		

Die Drähte dervorden sind. Die Analyse ergab neben Eisen noch folgende Bestandtl

		No. 8 [1])		
Länge:		160mm		
Durchmesser:		0mm,479		
Leitungsfähigkeit des Drahtes	lucirt auf 0°	° C.		reducirt auf 0°
vor dem Erhitzen	14,204	16°,9	11,242	12,132
do. nach 1tägigem Erhitzen auf 100°	14,266	17 ,9	11,275	12,222
do. nach 2tägigem Erhitzen auf 100°	14,268	18 ,0	11,287	12,241
Die Mittel der Leitungsfähigkeiten, welche bei jeder der folgenden Temperaturen gefunden wurden, waren	13,340	9°,67		11,814
	11,063	54 ,77		9,694
	9,312	99 ,80		8,137
Die aus diesen Beobachtungen abgeleitete Formel war:	$+ 0{,}0001456\,t^2$	$\lambda = 12{,}342 - 0{,}055894\,t + 0{,}0001379\,t^2$		
	$+ 0{,}0010204\,t^2$	$\lambda_1 = 100 - 0{,}45291\,t + 0{,}0011174\,t^2$		
Entspr. einer Abnahme von	r.	34,117 Proc.		

1) Diese Eisenprobe Beschaffenheit des Drahtes mag die Ursache der so niedrig gefundenen Leitungsfähigkeit se

:n, welche Prof. Percy über die Absorption des Kohlenstoffs durch
E:schnitten und über dieselben ungefähr 2 Stunden lang ein Strom
tret; No. 10, 11 und 12 waren aufserdem noch unter einer Schicht
Z:n waren alle gehärtet. Die noch nicht veröffentlichten Versuche
d·latz finden.

Wasserstoff und Zuckerkohle geglüht. Der aufgenommene Kohlen-
st

	No. 11. 177mm 0mm,435			No. 12. 191mm 0mm,436		
Le	° C.		reducirt auf 0°	° C.		reducirt auf 0°
do	9°,0	9,568	9,921	11°,4	9,032	9,449
do	6 ,4	9 668	9,921	8 ,8	9,157	9,482
	—	—	—	8 ,6	9,162	9,480
Di	8°,0		9,610	10°,0		9,090
	54 ,0		8,027	55 ,0		7,652
	100 ,0		6,832	100 ,0		6,564
Di	$\lambda = 9,925 - 0,040097\,t + 0,00009168\,t^2$			$\lambda = 9,457 - 0,037573\,t + 0,00008642\,t^2$		
	$\lambda_1 = 100 - 0,40400\,t + 0,0009237\,t^2$			$\lambda_1 = 100 - 0,39730\,t + 0,0009138\,t^2$		
En	31,163 Proc.			30,592 Proc.		

	Stück schmaler Uhrfeder 276mm 0mm,615		No. 15. Käuflicher Eisendraht 1150mm 0mm,971		
Lei		reducirt auf 0°	° C.		reducirt auf 0°
I	8,254	8,568	10°,6	13,163	13,774
do.	8,297	8,566	10 ,8	13,157	13,779
do.	—	—	—	—	—
do	—	—	—	—	—
Die		8,279	12°,0		13,082
c		7,127	56 ,0		10,859
r		6,193	100 ,0		9,117
Die	$),029099\,t + 0,00005383\,t^2$		$\lambda = 13,772 - 0,058970\,t + 0,0001242\,t^2$		
t	$),33974\,t + 0,0006285\,t^2$		$\lambda_1 = 100 - 0,42819\,t + 0,0009018\,t^2$		
Ent	27,689 Proc.		33,801 Proc.		

ten Beobachtung genau das Mittel der beiden andern war. Da wir nun bei jedem Intervalle drei Beobachtungen nahmen, so war es leicht, bei einiger Uebung die Temperatur so zu reguliren, dafs wir die gewünschte Temperatur als Mittel erhielten; in manchen Fällen hatten wir natürlich vier, fünf, oder mehr Ablesungen zu machen, um diefs zu ermöglichen. Aber indem wir nur bei drei verschiedenen Temperaturen beobachteten, wurde die Arbeit der Untersuchung, und namentlich der Berechnungen, wesentlich vermindert.

In der folgenden Tabelle haben wir die Resultate zusammengestellt, welche wir mit den verschiedenen Eisensorten erhalten haben:

			Leitungsfähigkeit bei 0° C.	Proc. Abnahme in der Leitfähigkeit zwischen 0° und 100° C.
No.	1	Elektrotypen-Eisen	—	38,267
»	2	do., geglüht in Wasserstoff	—	38,479
»	3	Elektrotypen-Eisen	—	38,134
»	4	do., geglüht in Luft	—	38,160
»	5		15,712	36,070
»	6		15,640	36,010
»	7		14,204	34,742
»	8		12,132	34,117
»	9		14,723	35,459
»	10		10,666	32,637
»	11		9,921	31,163
»	12		9,449	30,592
»	13	Clavierdraht	13,293	33,278
»	14	Uhrfeder	8,568	27,689
»	15	Käuflicher Eisendraht	13,774	33,801

Bei einem Blicke auf diese Tabelle fällt es uns sogleich in die Augen, dafs, je höher die Leitungsfähigkeit, desto gröfser auch deren procentische Abnahme zwischen 0° und 100° C. ist. In der That haben wir gefunden, dafs diefs immer der Fall ist, und unter den Versuchen, welche wir

mit ungefähr 100 Legirungen in dieser Richtung angestellt haben, ist uns nicht ein einziges Beispiel begegnet, wo die procentische Abnahme in der Leitungsfähigkeit einer Legirung zwischen 0° und 100° C. gröfser gewesen wäre, als die des reinen Metalls. Es hat sich ferner herausgestellt, dafs wir die Leitungsfähigkeit eines reinen Metalls von der des unreinen ableiten können, wenn die Verunreinigung das Leitungsvermögen des erstern um nicht mehr als 10 bis 20 Proc. verringert. Viele Versuche haben es bewiesen, dafs innerhalb dieser Gränzen die procentische Abnahme in der Leitungsfähigkeit eines unreinen Metalls zwischen 0° und 100° C. in demselben Verhältnisse zu der des reinen Metalls steht, wie die Leitfähigkeit des unreinen Metalls bei 100° C. zu der des reinen bei 100°; z. B. die mittlere procentische Abnahme in der Leitungsfähigkeit des reinen Eisens ist 38,260 Proc., die von No. 5 36,070 Proc. Ist die eben aufgestellte Behauptung richtig, so erhalten wir durch Multiplication der Leitfähigkeit von No. 5 bei 100° C. mit $\frac{38,260}{36,070}$ das Leitungsvermögen des reinen Metalls bei 100° C. und das bei 0° C. durch Division des gefundenen Werthes mit 0,6174.

In der folgenden Tabelle geben wir die Resultate einer solchen Berechnung mit denjenigen Eisenproben, deren Leitfähigkeit nicht mehr, als um 20 Proc. von der für das reine Metall abgeleiteten variirt:

	Beobachtete Leitfähigkeit bei 0° C.	Berechnete Leitfähigkeit für reines Eisen bei 0° C.
No. 5	15,712	17,257
» 6	15,640	17,223
» 7	14,204	16,533
» 9	14,723	16,606
» 10	13,293	16,516
» 15	13,774	16,717
	Mittel	16,809.

Die Gründe, welche uns zu dieser Berechnung bestimmen, werden ausführlicher in unserer Arbeit »Ueber den Einflufs der Temperatur auf die elektrische Leitungsfähig-

keit der Legirungen« dargelegt werden. Ein Blick indessen genügt, um zu sehen, dafs die abgeleiteten Werthe so nahe übereinstimmen, als erwartet werden kann, wenn man erwägt, dafs wir es in diesem Falle mit Eisen zu thun haben, welches durch Kohlenstoff etc. verunreinigt ist. In denjenigen Fällen, wo wir annehmen dürfen, dafs wir nur Lösungen des einen Metalls in dem andern haben, ist die Uebereinstimmung in den abgeleiteten Werthen eine bei Weitem gröfsere, und die aus dem unreinen Metall für das reine berechnete Leitungsfähigkeit ist fast genau dieselbe, als die durch das Experiment gefundene.

Für das von Siemens [1]) beschriebene Widerstandsthermometer würde der Gebrauch eines Eisendrahtes empfehlenswerther seyn, da er viel gröfsere Differenzen als Kupfer für dieselbe Temperaturzunahme zeigen würde; während der Widerstand des reinen Kupfers ungefähr nur 0,4 Proc. für jeden höhern Temperaturgrad wächst, nimmt der des Eisens um 0,6 Proc. zu.

Als wir die procentische Abnahme in der Leitfähigkeit des Eisens zwischen 0° und 100° C. gröfser als die der andern reinen Metalle fanden, — und hier machen wir wiederholt darauf aufmerksam, dafs uns bis jetzt keine Legirung begegnet ist, welche mehr in ihrer Leitfähigkeit verloren hätte, als eins der reinen Metalle, aus denen sie besteht, — dachten wir anfangs, dafs die magnetischen Eigenschaften des Metalls die Ursachen seyn möchten; als wir aber beim Thallium eine Wiederholung derselben Thatsache beobachteten, haben wir diese Ansicht aufgegeben, da dieses Metall stark diamagnetisch [2]) ist. Da uns das magnetische Kobalt und Nickel weitern Aufschlufs darüber geben konnte, und wir hörten, dafs Hr. Prof. Wöhler Proben reinen, von Deville dargestellten, Kobalt- und Nickeldrahtes besäfse, so wandten wir uns mit der Bitte an

1) *Report of Governement Submarine Cable Committee*, *p.* 454.

2) Lamy, *Compt. Rend.*, 1862, *T.* LX, *p.* 836. Auch Hr. Crookes hat, wie er uns mittheilt, die diamagnetischen Eigenschaften des Thallium beobachtet.

ihn, uns dieselben zu leihen. Für die grofse Bereitwilligkeit, womit derselbe unserm Wunsche entsprach, sprechen wir Hrn. Prof. Wöhler unsern aufrichtigsten Dank aus. Die Prüfung der Drähte führte zu folgenden Zahlen:

Kobaltdraht.

Länge $= 270^{mm}$,
Durchmesser $= 0^{mm},468$.

				reduc. auf 0°
Beobachtete Leitungsfähigkeit				
vor dem Erhitzen des Drahtes:	12,495	bei	11°,6	12,899
do. nach 1täg. Erhitzen auf 100°:	12,466	»	12 ,6	12,905
» » 2 » »	12,428	»	13 ,4	12,894

Die Mittel der Leitungsfähigkeiten, welche bei jeder der folgenden Temperaturen gefunden wurden, waren:

° C.	beobachtet	berechnet	Differenz
8,65	12,623	12,626	—0,003
24,97	12,080	12,073	+0,007
39,95	11,586	11,589	—0,003
54,88	11,127	11,128	—0,001
70,44	10,671	10,670	+0,001
84,00	10,289	10,291	—0,002
99,78	9,873	9,872	+0,001.

Die aus den Beobachtungen abgeleitete Formel, nach welcher die Leitfähigkeiten berechnet wurden, war:

$$\lambda = 12,930 - 0,035521\,t + 0,00004887\,t^2, \text{ oder}$$
$$\lambda_2 = 100 - 0,27472\,t + 0,0003780\,t^2,$$

entsprechend einer Abnahme der Leitungsfähigkeit zwischen 0° und 100° C. von 23,692 Proc.

Nickeldraht.

Länge $= 240^{mm}$,
Durchmesser $= 0^{mm},408$.

				reduc. auf 0°
Beobachtete Leitungsfähigkeit				
vor dem Erhitzen des Drahtes:	11,594	bei	11°,2	12,035
do. nach 1täg. Erhitzen auf 100°:	11,630	»	14 ,0	12,185
» » 2 » »	11,739	»	12 ,4	12,235
» » 3 » »	11,735	»	12 ,5	12,235

Die Mittel der Leitungsfähigkeiten, welche bei jeder der folgenden Temperaturen gefunden wurden, waren:

° C.	beobachtet	berechnet	Differenz
12,38	11,735	11,728	+ 0,007
24,20	11,260	11,276	− 0,016
40,06	10,708	10,701	+ 0,007
53,86	10,239	10,230	+ 0,009
70,14	9,700	9,710	− 0,010
83,93	9,302	9,298	+ 0,004
100,03	8,850	8,851	− 0,001.

Die aus den Beobachtungen abgeleitete Formel, nach welcher die Leitfähigkeiten berechnet wurden, war:

$$\lambda = 12{,}222 - 0{,}040787\,t + 0{,}00007088\,t^2, \text{ oder}$$

$$\lambda_1 = 100 - 0{,}33372\,t + 0{,}0005799\,t^2,$$

entsprechend einer Abnahme der Leitungsfähigkeit zwischen 0° und 100° C. von 27,573 Proc.

Nach unsern Versuchen, welche wir mit Legirungen angestellt haben, möchten wir sagen, dafs der Kobalt- wie der Nickeldraht nicht rein gewesen sind, und wir fühlen uns berechtigt zu dieser Annahme dadurch, dafs wir bis jetzt noch kein reines starres Metall gefunden haben, welches in seiner Leitfähigkeit zwischen 0° und 100° C. weniger als 29,307 Proc. verloren hätte, und ferner, wenn wir berücksichtigen, dafs, wenn auch diese Metalle in Pulverform rein gewesen sind, doch noch Weniges bekannt ist über die Einwirkung der Tiegel bei den hohen Temperaturen, bei welchen sie schmelzen. Man weifs zur Genüge, wie schwer es ist, sich chemisch reines Eisen durch Schmelzen zu verschaffen, weil es bei seinem hohen Schmelzpunkte die Tiegel zersetzt und Verunreinigung daraus aufnimmt.

Nehmen wir daher an, dafs Kobalt und Nickel sich wie die gröfsere Anzahl der andern reinen Metalle verhalten, dafs sie nämlich 29,307 Proc. an ihrer Leitfähigkeit zwischen 0° und 100° C. verlieren, so können wir aus den oben gegebenen Daten das Leitungsvermögen der reinen Metalle ableiten; das des reinen Kobalts würde seyn

17,223 bei 0° C.,

und das des reinen Nickels

13,106 bei 0° C.

Wir hoffen in Kurzem im Stande zu seyn, die Metalle aus Lösungen reiner Salze galvanoplastisch in Form dünner Bleche niederzuschlagen, und daraus die berechneten Werthe für die Leitungsfähigkeit zu bestätigen.

Schliefslich geben wir in der folgenden Tabelle die Leitfähigkeiten einiger Metalle, um zu zeigen, welchen Platz die in dieser Abhandlung besprochenen Metalle einnehmen.

	Leitfähigkeit bei 0° C.
Silber (hartgezogen)	100,00
Kupfer (hartgezogen)	99,75
Gold (hartgezogen)	77,96
Zink	29,02
Kadmium	23,72
Kobalt	17,22 [1]
Eisen (hartgezogen)	16,81 [1]
Nickel	13,11 [1]
Zinn	12,36
Thallium	9,16
Blei	8,32
Arsenik	4,76
Antimon	4,62
Wismuth	1,245.

1) Wahrscheinlicher Werth für das reine Metall, abgeleitet aus den Beobachtungen an dem unreinen Metall.

London, im Februar 1863.

VI. *Ueber die Lage der Schwingungen der Aethertheilchen in einem geradlinig polarisirten Lichtstrahle; von G. Quincke.*

(Aus d. Monatsber. d. Berl. Akad., 1862, December.)

Die Frage, ob die Schwingungen der Aethertheilchen, wie Fresnel [1]) annahm, senkrecht gegen die Polarisationsebene stehen, oder, wie Hr. Neumann [2]) annimmt, in der Polarisationsebene selbst liegen, hängt wesentlich damit zusammen, ob die Dichtigkeit oder die Elasticität des Aethers in den verschiedenen Medien verschieden ist. Zu der letzteren Ansicht, dafs die Schwingungen in der Polarisationsebene geschehen, kam Hr. Neumann, indem er die Theorie der doppelten Strahlenbrechung aus denselben Principien ableitete, welche schon Fresnel zu Grunde gelegt hatte. Berücksichtigt man noch, dafs Fresnel bei der Ableitung der Reflexionsgesetze für durchsichtige Substanzen die Dichtigkeit des Aethers, später aber in der Theorie der doppelten Strahlenbrechung die Elasticität des Aethers veränderlich annimmt, so scheint es noch fraglich, für welche Annahme er sich schliefslich entschieden haben würde [3]).

Ueber die Nothwendigkeit der einen oder der anderen Annahme sind die Meinungen getheilt, und während der gröfste Theil der französischen Gelehrten und die HH. Ångström [4]), Stokes [5]), Haidinger [6]) und Lorenz [7]) sich für die erstere Ansicht entschieden haben, stehen die

1) *Mém. de l'Acad. roy. d. scienc. VII.* Pogg. Ann. 1831. Bd. 23, S. 539.

2) Pogg. Ann. 1832. Bd. 25 S. 451 und Abhdl. d. Berl. Ak. 1835 S. 5.

3) Vgl. auch Fresnel, *Lettre à M. Arago. Ann. d. chim.* 1818. *t.* 9 *p.* 287.

4) Pogg. Ann. Bd. 90, S. 582.

5) *Cambridge Phil. Trans. IX.*

6) Wien. Ber. XII und XV.

7) Pogg. Ann. Bd. 111 S. 315 und Bd. 114 S. 250.

HH. Babinet[1]), Holtzmann[2]) und Jamin[3]) auf Seiten der letzteren. Cauchy[4]), der in seiner Theorie getrennte Aetherpunkte annimmt, war ursprünglich für die Annahme des Hrn. Neumann, die er aber später in einem Briefe an Hrn. Libri mit der ursprünglich Fresnel'schen vertauschte, da er nicht annehmen konnte, dafs die Druckkräfte, die auf den Aether im natürlichen Zustande im leeren Raume ausgeübt würden, verschwänden. Soviel dem Verfasser bekannt, hat jedoch Cauchy die Gründe, die ihn zu dieser Annahme bewogen, niemals veröffentlicht.

Von den Methoden, über die beiden Annahmen durch den Versuch zu entscheiden, hatte die der HH. Stokes, Holtzmann und Lorenz aus der Lage der Polarisationsebene bei gebeugten Lichtstrahlen auf die Richtung der Schwingungen zu schliefsen, verschiedene Resultate ergeben, und es scheint, nach den neuesten Versuchen des Hrn. Fizeau[5]), auf diesem Wege auch keine Entscheidung möglich.

Ebenso hat der Versuch des Hrn. Haidinger, die Frage zu erledigen, indem er die Absorption des Lichtes in Krystallen als abhängig von der Lage der Schwingungsrichtung der Aethertheilchen betrachtet, zu keinem Resultate geführt, und auch gegen die Beweisführung des Hrn. Babinet, der aus der Lage der Polarisationsebene des Lichtes, das unter streifender Incidenz von Papierflächen ausgesandt wird, schliefst, dafs die Schwingungen in der Polarisationsebene erfolgen, möchten sich Einwendungen erheben lassen.

Aufserdem hat sich auch Hr. Jamin[6]) in einer elementaren Herleitung der Cauchy'schen Formeln für die Reflexion und Brechung des Lichtes an der Gränze durchsichtiger Körper für die Annahme des Hrn. Neumann ausgesprochen. Bildet man nämlich die zur Gränzfläche norma-

1) *Compt. rend.*, 1849, *T. XXIX*, *p.* 514.
2) Pogg. Ann. Bd. 99 S. 446.
3) *Ann. d. chim. et d. phys.* (3) *T. LIX*, *p.* 413.
4) *Compt. rend.*, 1836, *T. II*, *p.* 342.
5) *Ann. d. chim. et d. phys.* (3), *T. LXIII*, *p.* 385.
6) *Ann. d. chim. et d. phys.* (3), *T. LIX*, *p.* 413.

len Componenten der Schwingungen für die in der Einfallsebene schwingenden Strahlen in jedem der beiden Medien, so müfsten diese nach Hrn. Jamin in einem vom Einfallswinkel unabhängigen Verhältnisse stehen. Nach der Annahme des Hrn. Neumann ergeben sich diese Componenten einander gleich, nach der Fresnel'schen Annahme verhalten sie sich wie $1:\left(\frac{\sin i}{\sin r}\right)$, wo i und r Einfalls- und Brechungswinkel sind. Hr. Jamin sieht darin eine Widerlegung der Fresnel'schen Annahme; da nun aber $\frac{\sin i}{\sin r}=$ dem Brechungsexponenten, also = einer constanten Gröfse, so würde auch durch diese Annahme der geforderten Bedingung genügt werden.

In der Meinung, dafs durch Versuche allein diese Frage entschieden werden kann, hat der Verfasser folgenden Weg eingeschlagen.

Aus den Malus'schen Gesetzen über die Eigenschaften senkrecht zu einander polarisirter Lichtstrahlen und den Fresnel-Arago'schen Gesetzen über die Interferenz polarisirter Lichtstrahlen folgt, dafs die Schwingungen senkrecht gegen den Lichtstrahl selbst und parallel oder senkrecht zur Polarisationsebene sind. Bei senkrechter Incidenz müssen sich also die Strahlen, die von irgend einer Fläche reflectirt werden, mögen die Schwingungen senkrecht oder parallel der Einfallsebene seyn, gleich verhalten. Wächst aber der Einfallswinkel, so bleibt für die Strahlen mit Schwingungen senkrecht zur Einfallsebene alles ungeändert, während für die Strahlen, deren Schwingungen in der Einfallsebene erfolgen, sich die Neigung der Bahn der Aethertheilchen gegen die reflectirende Fläche ändert. Aus der elliptischen Polarisation des Lichtes, das an der Gränzfläche von Metallen und Luft, oder von Glas und Luft reflectirt wird, weifs man nun, dafs die Strahlen mit Schwingungen senkrecht, und diejenigen mit Schwingungen parallel der Einfallsebene eine Phasenänderung erleiden, die für beide verschieden ist, und dafs der Unterschied der Phasen-

änderung mit dem Einfallswinkel sich ändert. Nach der Ansicht des Verfassers würde der Strahl mit Schwingungen senkrecht zur Einfallsebene für alle verschiedenen Einfallswinkel dieselbe Phasenänderung erleiden, während dann also die Phasenänderung des Strahles, dessen Schwingungen in der Einfallsebene liegen, wie aus den Versuchen des Hrn. Jamin[1]) hervorgeht, um eine einer halben Wellenlänge $\frac{\lambda}{2}$ entsprechende Gröfse zunehmen würde, wenn der Einfallswinkel von 0° bis 90° wächst. Wie dem aber auch sey: jedenfalls mufs die Phase der Strahlen, deren Schwingungen in der Einfallsebene liegen, sich bedeutend mehr ändern mit dem Einfallswinkel, als die der Strahlen mit Schwingungen senkrecht zur Einfallsebene, und diese Aenderung wird bei demselben Einfallswinkel verschieden seyn müssen, je nach der Natur der Medien, deren Gränzfläche die Strahlen reflectirt. Bei der Reflexion von Metallflächen ist die Aenderung der Phase bei einem Einfallswinkel, welcher bedeutend kleiner als die Hauptincidenz ist (bei welcher der Phasenunterschied der parallel und senkrecht zur Einfallsebene polarisirten Strahlencomponenten $\frac{\pi}{2}$ beträgt), schon merklich, bei der Reflexion von Glas jedoch unmerklich. Könnte man also Strahlen interferiren lassen, die von derselben Fläche, die halb Glas, halb Metall seyn müfste, reflectirt worden sind und sich sonst vollständig gleich verhalten, so müfsten die Interferenzstreifen für Strahlen mit Schwingungen senkrecht zur Einfallsebene bei Glas- und Metallreflexion für jeden Einfallswinkel zusammenfallen, für Strahlen dagegen mit Schwingungen parallel der Einfallsebene müfsten die von Glas- und von Metallreflexion herrührenden Interferenzstreifen gegen einander verschoben seyn, und die Verschiebung müfste mit wachsendem Einfallswinkel bis zu einer bestimmten Gränze zunehmen[2]).

1) *Ann. d. chim. et d. phys.* (3), 1850, *T. XXIX, p.* 279 u. *T. XXXI, p.* 165.

2) Aus den Beobachtungen des Hrn. Jamin über elliptische Polarisation bei der Reflexion von Metallen oder durchsichtigen Substanzen (a. a O.)

Der Verfasser liefs nun von einem Heliostaten Sonnenstrahlen in horizontaler Richtung auf einen verticalen Spalt werfen, der sich im Brennpunkte einer achromatischen Linse befand. Die Strahlen traten nahe parallel aus der Linse aus, fielen dann auf eine planparallele verticale Glasplatte und, nachdem sie von dieser reflectirt worden, in etwa 200^{mm} Abstand auf eine zweite planparallele Glasplatte von genau gleicher Dicke, die sehr wenig gegen die erste geneigt war, so dafs die von der Hinterfläche der ersten und der Vorderfläche der zweiten Platte reflectirten Strahlen mit den an der Vorderfläche der ersten und der Hinterfläche der zweiten Platte reflectirten Strahlen interferiren konnten, in der Weise, wie schon Hr. Jamin[1]) einen ähnlichen Apparat benutzt und beschrieben hat. Ein Schirm blendete die von beiden Vorderflächen oder beiden Hinterflächen der planparallelen Gläser reflectirten Strahlen ab, und die vom Schirm durchgelassenen Strahlen fielen auf ein Schwefelkohlenstoff- und Flintglasprisma mit einem brechenden Winkel von 60° und verticaler brechender Kante, in welchem man mit blofsem Auge ein Spectrum mit dicken schwarzen Interferenzstreifen sah. Durch passende Wahl der Breite des Spaltes und der Entfernung desselben von der Linse konnte man es dahin bringen, dafs die Fraunhofer'schen Linien deutlich im Spectrum gesehen wurden, und durch passende Neigung der planparallelen Gläser wurden die Interferenzstreifen parallel den Fraunhofer'schen Linien im Spectrum gestellt.

Das zweite planparallele Glas war auf der unteren Hälfte der hinteren Fläche mit einem Metallspiegel belegt,

mit Hülfe des Babinet'schen Compensators kann man die Frage nicht entscheiden, für welche parallel oder senkrecht zur Einfallsebene polarisirten Strahlencomponenten sich die Phase des reflectirten Strahles continuirlich mit dem Einfallswinkel ändert, da es fraglich bleibt, ob man durch Verstellen des Compensators (bei positiver Reflexion) die in der Einfallsebene polarisirte Componente continuirlich verzögern, oder die senkrecht zur Einfallsebene polarisirte Componente continuirlich beschleunigen mufs, um die Phasendifferenz beider Strahlencomponenten aufzuheben.

1) *Ann. d. chim. et d. phys.* (3), 1858, *T. LII*, *p* 163 *sqq.*

und man sah im Spectrum gleichzeitig die von Glas-Glas und Glas-Metall reflectirten Strahlen, indem der obere Theil des Spectrums an der Gränze von Luft und der hinteren Glasfläche des zweiten planparallelen Glases, der untere Theil an der Gränze von Metall und derselben hinteren Glasfläche reflectirt worden war. Obwohl die beiden interferirenden Strahlen im unteren Spectrum verschiedene Intensität hatten, so liefsen sich doch die Interferenzstreifen in demselben ganz gut beobachten, und erscheinen gegen die Interferenzstreifen des oberen Spectrums verschoben, wenn man sie durch ein Nicol'sches Prisma betrachtete, dessen Hauptschnitt senkrecht zur Reflexionsebene der planparallelen Gläser stand, wenn also nur parallel der Reflexionsebene polarisirte Strahlen ins Auge gelangten. Drehte man das Nicol'sche Prisma um 90°, so fielen die Interferenzstreifen in beiden Spectren zusammen, wo dann also nur senkrecht zur Reflexionsebene polarisirte Lichtstrahlen ins Auge gelangen konnten. In diesem letzteren Falle war die Lichtintensität natürlich schwächer. Bei einer Lage des Nicol'schen Prismas, wo dessen Hauptschnitt nahe parallel der Reflexionsebene steht, beobachtet man übrigens noch eine verschiedene Lage der Interferenzstreifen in beiden Spectren, so lange noch die Intensität der in der Einfallsebene polarisirten Lichstrahlen überwiegt, und aus demselben Grunde sieht man ohne Nicol'sches Prisma die Erscheinung ebenso, wie mit einem Nicol'schen Prisma, dessen Hauptschnitt senkrecht zur Reflexionsebene steht.

Der Verfasser hat verschiedene Glasplatten von 4^{mm} bis $8^{mm},5$ Dicke benutzt, deren Brechungsexponent zwischen 1,45 und 1,50 schwankte. Als Metallbelegung wurden Quecksilber (gewöhnliche Spiegelfolie), Silber, Gold und Platin angewandt.

Der Einfallswinkel φ, unter welchem die Vorderfläche der planparallelen Gläser von den Strahlen getroffen wurde, wurde von 20° bis 60° oder 70° variirt, jedoch liefsen sich nicht bei allen Einfallswinkeln die Interferenzstreifen in dem unteren Spectrum (Glas-Metall) für die senkrecht

zur Einfallsebene polarisirten Strahlen beobachten, wegen der zu geringen Lichtintensität der an der Gränze von Luft und Glas reflectirten Strahlen, im Vergleich zu den an der Gränze von Glas und Metall reflectirten. Die Verschiebung der Interferenzstreifen in beiden Spectren gegeneinander für parallel der Einfallsebene polarisirte Strahlen nahm bei allen Metallen mit wachsendem Einfallswinkel φ zu, doch kann man, wenn $\varphi > 60^0$ wird, die Erscheinung nicht mehr gut beobachten, da zu viel Licht durch Reflexion an den vorderen Glasflächen verloren geht. Am besten liefs sich die Erscheinung bei einem Einfallswinkel φ von 45^0 oder 60^0 wahrnehmen, wo die Verschiebung der Interferenzstreifen etwa 0,3 oder 0,4 des Fransenabstandes betrug.

Bei einem Einfallswinkel $\varphi = 20^0$ und kleiner ist die Lichtintensität der an der Gränze von Glas und Luft und von Glas und Metall reflectirten Strahlen so verschieden, dafs der Verfasser hier eine Verschiebung der Interferenzstreifen in beiden Spectren gegen einander nicht hat mit Sicherheit beobachten können; doch möchte er aus den von ihm angestellten Versuchen schliefsen, dafs sie, wenn überhaupt vorhanden, kleiner als 0,1 Fransenbreite ist.

Es mag hier noch beiläufig bemerkt werden, dafs der Apparat auch gestattete, mittelst eines Compensators nach der Construction des Hrn. Soleil und Duboscq[1]) mit schwach gegen einander geneigten Planparallelgläsern zu bestimmen, ob der an der Gränze von Glas und Luft reflectirte Strahl verzögert war gegen den anderen. Es zeigte sich, wenigstens bei den vom Verfasser benutzten Einfallswinkeln, dafs man immer den vom Metall reflectirten Strahl verzögern mufste, um die Interferenzstreifen Glas-Metall in dieselbe Lage wie die Interferenzstreifen Glas-Glas zu bringen.

Aus diesen Versuchen würde also folgen, dafs die in der Reflexionsebene polarisirten Lichtstrahlen die gröfsten

1) Vergl. Jamin, *Ann. d. chim. et d. phys.* (3), 1857, *T. XLIX*, *p.* 288 und 1858, *T. LII*, *p.* 166.

Aenderungen der Phase erleiden, dafs also die Schwingungen in der Polarisationsebene erfolgen, in Uebereinstimmung mit Hrn. Neumann, und dafs die Elasticität des Aethers in verschiedenen Medien verschieden ist.

VII. *Bemerkungen über Prismen; von Hrn. R. Radau in Paris.*

Es ist bei Untersuchungen mit Prismenapparaten oft angenehm die Richtung der gebrochenen Strahlen auf geometrischem Wege zu finden Ich halte es daher für nützlich, folgende sehr einfache Construction mitzutheilen, die, wie ich glaube, noch nicht bekannt ist.

Man zeichne zuerst den brechenden Winkel hin und beschreibe dann um den Einfallspunkt zwei Kreise, deren Halbmesser resp. die Einheit und den Brechungsindex n des Prismas vorstellen. Hierauf ziehe man durch den Einfallspunkt O (Taf. VII Fig. 4) den einfallenden Strahl; er schneide den ersten Kreis im Punkte I; durch diesen Punkt ziehe man ein Loth zur Einfallsfläche, welches den zweiten Kreis im Punkte II trifft, und durch den Punkt II ein Loth zur Austrittsfläche, welches den ersten Kreis im Punkte III trifft. Verbindet man nun die Schnittpunkte II und III mit dem Mittelpunkt, so geben die betreffenden Radien $O\,II$ und $O\,III$ die Richtung der gebrochenen und des austretenden Strahls.

Der Beweis dieser Construction beruht darauf, dafs in den Dreiecken $O\ I\ II$ und $O\ II\ III$ sich die Sinus zweier Winkel wie $1:n$ verhalten. Will man noch die Dispersion kennen, so beschreibe man zwei Kreise mit den Radien n und n', die dem Roth und Violett entsprechen; man erhält dann die Punkte II und III doppelt, und dem ent-

sprechend zwei gebrochene und zwei austretende Strahlen; der Bogen zwischen den Punkten *II* mifst die Dispersion.

Die wiederholte Anwendung derselben Regel führt auch zu einer einfachen Construction der Prismen für directe Spectroskope. Die erste Idee dieser für den Handgebrauch äufserst bequemen Instrumente rührt, so viel mir bekannt, von Amici her; sie werden hier von dem Optiker Hoffmann mit fünf Prismen verfertigt. Das Princip dieser Combination ist folgendes. Zwischen zwei ungleichseitige, zu einander symmetrische Prismen aus einer gegebenen Glasart, z. B. aus Kronglas, schaltet man eine alternirende Reihe gleichseitiger Kron- und Flintglasprismen so ein, dafs der Zwischenraum ausgefüllt wird: es wechselt immer ein Kron mit einem Flint ab, und der brechende Winkel ist abwechselnd nach der einen und nach der andern Seite gekehrt, wie es nachfolgendes Schema versinnlicht:

AVAVA ... VA.

Die aufeinanderfolgenden, mattgeschliffenen Grundflächen sind parallel zu der Axe des Systems (welche der Querstrich in den Buchstaben *A* andeutet). Ist der Winkel C der gleichseitigen Prismen willkürlich gewählt, so bestimmt sich der brechende Winkel A des ersten und letzten Prismas durch die Natur der beiden Glasarten. Sey n der Index des ersten, dritten ...., und m der des zweiten, vierten .... Prismas, und $2x + 1$ die Anzahl der Prismen. Die einfallenden Strahlen sind parallel zur Axe des Systems, ebenso der austretende *mittlere* Strahl; da aber das System nach beiden Seiten symmetrisch ist, so folgt, dafs dieser Strahl auch in dem mittelsten Prisma redressirt wird. In diesem Prisma ist daher der Brechungswinkel $= \frac{1}{2} C$; der Einfallswinkel der Strahlen ist $= A - \frac{1}{2} C$. Man erhält demnach eine Reihe von Gleichungen dieser Form:

$$\begin{aligned} \sin(A - \tfrac{1}{2} C) &= n \sin r \\ m \sin r' &= n \sin(A - r) \\ m \sin(C - r') &= n \sin r'' \\ &\cdots\cdots \end{aligned}$$

Der letzte Brechungswinkel $r^{(x)}$ wird $= \frac{1}{2} C$. Die directe

Auflösung dieser Gleichungen ist sehr leicht, wenn alle Winkel sehr klein vorausgesetzt werden, oder wenn $C = 90^0$ angenommen wird. Im ersteren Falle kann man die Sinuszeichen fortlassen, und findet schliefslich:

$$\frac{2A}{n-1+x(m-n)} = \frac{C}{n-1};$$

und für die resultirende Dispersion den Werth:

$$xC\frac{(m-1)\,dn-(n-1)\,dm}{n-1}.$$

Im zweiten Falle, wo die gleichseitigen Prismen alle rechtwinklig sind, findet man:

$$\tang(A-r) = \frac{\sqrt{n^2+x(m^2-n^2)}}{\sqrt{n^2-x(m^2-n^2)}}$$

und

$$\tang A = \frac{\sqrt{n^2+x(m^2-n^2)}-1}{\sqrt{n^2-x(m^2-n^2)}-1}.$$

Die Gränze für die Anzahl der Prismen ergiebt sich hieraus:

$$2x+1 < \frac{m^2+n^2}{m^2-n^2}, \text{ wenn } m > n,$$

und

$$2x+1 < \frac{3n^2-m^2}{n^2-m^2}, \text{ wenn } m < n.$$

Gewöhnlich wählt man für das erste und letzte Prisma Kronglas. Will man mit Flintglas anfangen, so wird r negatif, d. h. der Strahl wird dem Scheitel des ersten Prismas zugebrochen; der Winkel A mufs dann kleiner seyn als $\frac{1}{2}C$, ja er kann sogar negatif werden, d. h. nach derselben Seite als der erste Winkel C gekehrt seyn, wie es das Schema zeigt:

..... VAV *V*,

wo das geneigte *V* auf der rechten Seite das erste Prisma bedeutet.

Ich komme nun zu der Construction, welche die vorerwähnten Gleichungen allgemein löst. Man beschreibe drei concentrische Kreise mit den Radien 1, n und m, und ziehe einen Radius, der sie in den mit 1, n, m bezeichneten Punkten schneide (Taf. VII Fig. 5). Nun gehe man, von den

Punkten *n* und *m* aus, auf zwei gebrochenen Linien zwischen den beiden äufseren Kreisen hin und her; die erste Stufe jeder von diesen beiden Treppen bildet mit dem Radius einen Winkel $= \frac{1}{2} C$; zu einander sind die Stufen immer unter dem Winkel C geneigt. In der Figur ist $C = 90°$ angenommen. Die Stufen sind also rechtwinklig gebrochen. Sie hören auf, sobald die letzte Stufe an der gegenüberliegenden Peripherie vorbeigeht, ohne sie zu berühren, wie diefs in der Figur mit den von den Punkten (7) und (9) ausgehenden Stufen der Fall ist. Die mit 3, 5 und 7 bezeichneten Punkte gehören Combinationen von 3, 5 oder 7 Prismen an, welche mit Kronglas anfangen und aufhören; die Punkte (3), (5), (7), (9) auf der äufsersten Peripherie deuten Combinationen von 3, 5, 7 oder 9 Prismen an, die mit Flintglas beginnen. Verbindet man alle diese Punkte mit dem Punkte 1, so bilden die Linien 13, 1(3), 15, 1(5) usw. mit den Stufen *m*3, *n*(3), (3)5, 3(5) usw. Winkel, die dem brechenden Winkel *A* für jede dieser Combinationen gleich sind. Für die Punkte 3, 5, 7 liegt der Winkel *A* links von den Linien 13, 15, 17, wie es die Zeichnung durch die Verlängerung der Stufen andeutet. Für die Punkte (3) und (5) liegt der Winkel *A* zwischen *n*(3) und (3)1, zwischen 3(5) und (5)1; er ist in der Figur nicht angegeben. Für den Punkt (7) wird er beinahe Null, d. h. man mufs bei 5 rechtwinkligen Prismen stehen bleiben, die mit Kronglas beginnen; in der That, der Winkel *A* für den Punkt 5 ist fast ein rechter. Was endlich den Punkt (9) anbetrifft, so wird hier *A* negatif, es ist der Winkel zwischen 7(9) und (9)1; das sehr spitze 1ste und 9te Flintglas liegt also nach derselben Seite gekehrt, wie das 2te und 8te (aus Kronglas bestehende) Prisma. Zieht man durch den Punkt 1 eine Senkrechte zu dem Radius *O*1 und verlängert die Stufen bis an diese neue Linie, so erhält man Dreiecke, welche alle drei Winkel des ersten (und letzten Prismas für jede Combination enthalten.

Will man noch die Dispersion auf geometrischem Wege finden, so braucht man nur statt der Kreise (*n*) und (*m*)

vier Kreise (n), (n'), (m) und (m') zu beschreiben, die dem Roth und Violett entsprechen; das Uebrige findet sich leicht, wenn man sich nur das Wesen der oben angegebenen Construction klar gemacht hat. Ich halte es für unnöthig, mich weiter hierauf einzulassen, weil die Construction der Dispersion ohne eine neue Figur wenig verständlich seyn oder eine zu weitschweifige Erklärung erfordern würde.

Paris, im Februar 1863.

VIII. *Ueber Nebel;*
von Dr. Berger in Frankfurt a. M.

Die meisten Physiker sind der Ansicht, der Dunst bestehe aus Wasserbläschen, ganz ähnlich den Seifenblasen und von diesen nur durch die Gröfse verschieden, deren Inneres mit einer leichten Materie — Feuertheilchen, Dampf oder dampfhaltiger Luft — ausgefüllt sey und die durch die Abkühlung aus der atmosphärischen Luft gewissermafsen *ausgeschieden* werden. Nach den Bestimmungen verschiedener Gelehrten sind diese Bläschen viel schwerer als die Luft; und ihr Aufsteigen in derselben zu erklären ist immer eine schwierige Aufgabe gewesen. Man geht dabei meistens darauf hinaus, dafs durch die Leichtigkeit der eingeschlossenen Materie, sowie die einer umgebenden Atmosphäre das Gleichgewicht zwischen Bläschen und Luft hergestellt werde, dafs ferner auch der aufsteigende Luftstrom eine Rolle dabei spiele, indem eine gewisse Adhäsion zwischen beiden angenommen werden müsse, so dafs also erstere mit in die Höhe gerissen würden. Aus dieser Adhäsion, verbunden mit einem gewissen Widerstande der Luft erklärte man auch das längere Schweben der Bläschen in letzterer.

Indem ich nun, um den Einflufs einer jeden dieser Ursa-

chen, deren Wirkungen nur vermuthungsweise erkannt sind und theilweise nur bedingungsweise auftreten können, näher kennen zu lernen, vorhandene Beobachtungen mit einigen neu gemachten zusammenstellte, bin ich zu Resultaten gekommen, die den Gegenstand zu fördern geeignet seyn dürften.

Bei diesen Untersuchungen habe ich mich zunächst einfach eines Kochfläschchens bedient, das nach Kratzenstein's und de Saussure's Vorgange mit einer geschwärzten Flüssigkeit, am besten mit Kaffee, etwa bis zum Drittheil angefüllt worden war.

Die in der grofsen Natur gebildeten Dunstkörperchen habe ich, wie es gewöhnlich geschieht und wie es wohl erlaubt seyn dürfte, als von denen in einem Kochfläschchen gebildeten nicht wesentlich verschieden angenommen.

I. Erhitzt man die Flüssigkeit so lange, bis keine Dunstkörperchen mehr im Halse des Fläschchens sichtbar sind, und verstopft alsdann luftdicht; so gelingt es auf keine Weise, selbst durch die stärkste Abkühlung nicht, solche auf oder über der Oberfläche derselben hervorzubringen. Auch wird der Beschlag an den Wänden kaum mehr sichtbar. Sobald man aber Luft zuströmen läfst, erscheinen auch Dunstkörperchen, und zwar um so mehr und um so gröfser, je mehr Luft man einläfst.

Nach de Saussure [1]) können dieselben unter dem Recipienten durch Auspumpen der Luft noch bis zu 15 Linien Quecksilberstand hervorgebracht werden; bei weiterer Verdünnung werden sie nicht mehr sichtbar.

Zur Bildung der Dunstkörperchen ist also Luft nothwendig.

Beim Oeffnen des Kochfläschchens sieht man den Dunst sich von oben herab senken, ein Beweis, dafs er sich durch die einströmende kalte Luft aus dem *Dampfe* niederschlägt, wobei jedoch die übrigens sehr unwahrscheinliche Möglichkeit, dafs er sich auch unmittelbar aus dem Wasser entwickle, immer offen bleibt. Muncke hat bekanntlich im

1) De Saussure, Hygrometrie, Leipzig 1784, S. 266.

zweiten Bande von Gehler's physikalischen Wörterbuch drei indirecte Beweise für das Entstehen der Dunstkörperchen aus dem Dampfe aufgeführt.

II. Kehrt man das Kochfläschchen, nachdem man die in ihm enthaltene Flüssigkeit, jedoch nicht bis zum Verschwinden der Dunstkörperchen — erhitzt und dasselbe verstopft hat, um, und kühlt den Boden ab, so werden diese Körperchen zahlreicher und dicker, ihre Bewegung wird lebhafter. Erwärmt man denselben, so werden sie dünner und weniger an Zahl; ihre Bewegung wird träger und bald verschwinden sie gänzlich. Dasselbe findet bekanntlich statt, wenn die Flüssigkeit erkaltet. Mit der Temperaturdifferenz nehmen Zahl und Dicke der Körperchen zu und ab, wie diefs denn auch über Siedehäusern sich in gröfserem Maafsstabe zeigt. Ich habe noch solche Körperchen in einem offenen Kochfläschchen gesehen, während die Temperatur der Flüssigkeit 24° C., die der Luft 20°, die Differenz also 4° betrug.

Hat man dagegen mit Kratzenstein [1]) die Luft in einem Gefäfse verdichtet und läfst sie alsdann ausströmen oder verdünnt man nicht verdichtete Luft; so entstehen viele Dunstkörperchen, die aber alle niederfallen, so dafs sie nach Sekunden verschwunden sind. Ist die Temperatur des Kaffees, wie vorausgesetzt, nicht höher oder gar niedriger als die über ihm, so verweilen dieselben nicht einen Augenblick auf seiner Oberfläche, sondern verschwinden, sobald sie auf ihr angekommen sind. Sehr leicht kann man diese Erscheinung in dem Heronsball beobachten. Wenn man ihn, nachdem man die Luft in demselben verdichtet hat, gegen die Sonne hält, so sieht man die Körperchen niederfallen, so lange die Flüssigkeit aus demselben strömt.

Die Dunstkörperchen können sich also in der Luft bilden ohne eine Temperaturdifferenz zwischen oben und unten, ebenso wenn der Boden kälter ist als die Luft über ihm; aber diese Bildung ist in der Regel nicht andauernd; und meines Wissens ist das Vorkommen dieser Art von

1) Kratzenstein, Aufsteigen der Dünste §§. 22—27.

Nebelbildung in der freien Natur noch nicht nachgewiesen worden. Zur Bildung eines längern Zeit fortbestehenden — nicht fallenden — Nebels ist nothwendig, *dafs eine hinreichend gesättigte Luftmasse eine niedrigere Temperatur habe, als der Boden unter ihr.* Alle Beobachtungen bestätigen diefs denn auch wirklich. Eine viel geringere als die oben angegebene Differenz von 4° C. mag übrigens hinreichen, um jene Nebel im Freien zu bilden, die man erst beim Durchschauen grofser Massen bemerkt.

III. Die Dunstkörperchen bewegen sich gewöhnlich ohne irgend eine merkliche Ordnung lebhaft durcheinander. Kühlt man aber den Boden des umgekehrten Kochfläschchens nur auf einer Seite ab, so sieht man bald Regelmäfsigkeit eintreten: sie strömen nun auf der abgekühlten Seite nieder, indem sie dichter und dicker zu werden pflegen; auf der andern Seite steigen sie empor, immer kleiner und lichter werdend. Man sieht ferner, wie sie auf diesem Wege nach oben theilweise in den kälteren Strom hinüber wirbeln und daselbst verschwinden. — Erwärmt man auf einer Seite, so tritt der Hauptsache nach dasselbe ein: auf der kältern Seite strömen die Körperchen herab, auf der wärmern steigen sie empor — werden dünner und verschwinden endlich gänzlich, so dafs bald im ganzen Fläschchen nichts mehr zu sehen ist. Durch Abwechseln mit der Abkühlung an verschiedenen Stellen kann man dem Strome jede beliebige Richtung geben.

Die Bewegung dieser Körperchen geht in der Regel rascher vor sich als die derjenigen, welche durch Verdünnung der Luft ohne Temperaturdifferenz gebildet werden.

Die Dunstkörperchen werden also im kalten Strom gebildet und durch denselben abwärts geführt, durch den warmen emporgerissen und aufgelöst.

Von einem Schweben, als einem ruhigen Verharren in der Luft kann also nicht die Rede seyn. Wir haben entweder ein Herabsinken und Niederschlagen in ruhiger, oder ein Wiederaufsteigen und Auflösen in durch Temperaturdifferenz bewegter Luft, nirgends aber Ruhe oder Fortbe-

stehen Es ist sonach auch weder möglich noch nothwendig, dafs die Körperchen, um in der Luft aufzusteigen, specifisch leichter seyen als diese, dafs also die Ausdehnung einer eingeschlossenen Materie oder einer umschliefsenden Atmosphäre merklich dazu beitrage.

Die Thatsache, dafs bei gewöhnlichem (nicht fallendem) Nebel der Boden wärmer ist als die Luft über ihm, ist also insofern Bedingung ihres Bestehens, als hierdurch die herabsteigenden kälteren Luftmassen erwärmt und somit zum Wiederaufsteigen geeignet werden.

Da dieselbe Flüssigkeit in der Luft im beständigen Kreislauf aufgelöst und wieder niedergeschlagen wird, so ist nicht nothwendig, dafs der Boden feucht sey.

Haben sich nun zwei hinreichend gesättigte Luftmassen von verschiedener Temperatur unmittelbar über der *kälteren* Erdoberfläche vermischt oder ist auf irgend eine sonst etwa denkbare Weise ein Nebel über ihr entstanden, so wird eine Erwärmung, mithin ein Wiederaufsteigen der herabgesunkenen Luft nicht oder nur in sofern stattfinden, als sie etwa durch noch kältere Luft verdrängt wird. Die Dunstkörperchen werden also niederfallen, aber nicht wieder emporsteigen: es entstehen so die fallenden Nebel, die bekanntlich nicht häufig vorkommen.

Wenn der Dunst in dem verstopften Fläschchen mit heifser Flüssigkeit verschwunden ist, was um so schneller geschieht, je stärker man den Boden abkühlt (oder erwärmt); so sieht man, sobald dasselbe geöffnet wird, wieder neue Dunstkörperchen von oben — häufig stofsweise — sich herab senken. Verstopft man nun wieder, so kann durch neue Abkühlung wieder eine starke, aber auch — indem das Gleichgewicht der Temperaturen sich wieder herstellt — bald wieder endende Dunstbildung herbeigeführt werden. Es läfst sich diefs öfter auf dieselbe Weise ohne neue Erwärmung wiederholen.

Läfst man das Fläschchen offen und kühlt den obern Theil desselben auf einer Seite ab, so tritt die oben be-

schriebene regelmäfsige Strömung ebenfalls ein, dauert aber ununterbrochen fort, bis die Flüssigkeit erkaltet ist.

Führt man Eis oder sonst einen kalten Körper in den übersättigten Raum ein, so eilt diesem oft eine dicke Nebelmasse voraus, die von ihm herabzufallen scheint. Ja, wenn die Dunstbildung aufgehört hat, so kann man sie durch Einführen eines kalten Körpers oder auch dadurch, dafs man in horizontaler Richtung über die Oeffnung des Fläschchens hinweg bläst oder die Luft über derselben auf sonstige Weise in Bewegung setzt, wieder zu lebhafter Entwicklung bringen. So mag in der freien Natur, wenn die Atmosphäre mit Feuchtigkeit gesättigt und vollkommen ruhig ist, ein geringer Windstofs zunächst eine Condensation, diese aber wieder — indem die Luft in die durch diese entstandenen leeren Räume einstürzt — eine neue Strömung veranlassen; und durch die Weiterentwicklung dieses ursprünglich unbedeutenden Vorgangs mögen unter geeigneten Bedingungen die mächtigsten hierher gehörigen Naturerscheinungen entstehen.

IV. Die seltsamen Figuren, die man auf der Oberfläche einer gefärbten heifsen Flüssigkeit sieht, entstehen durch den ab- und aufsteigenden Strom. Bei aufmerksamer Beobachtung sieht man die Dunstkörperchen — namentlich bei nicht zu hoher Temperatur derselben — sich mit ersterem auf ihr niederlassen, auf ihr hinrollen und sich entweder rasch, häufig in Wirbeln, erheben, oder in dicken Bänken, die jedoch beständig in Bewegung bleiben, anlagern. Letztere werden dann zeitweilig der Breite nach langsam weggenommen, oder aber der Länge nach plötzlich wie weggeschauffelt; und hiedurch entstehen hauptsächlich die dunstfreien Stellen, die die ganze Oberfläche wie ein Netz durchziehen.

Dafs die beiden Ströme einander so bunt durchkreuzen, selbst trotz der anscheinenden Einförmigkeit der Bewegung bei einseitiger Abkühlung, kann nicht auffallend erscheinen; es erinnert diefs vielmehr lebhaft an die Figuren, die

entstehen, wenn man z. B. einen Tropfen Iodtinctur, Seifenspiritus oder dergl. auf Wasser giefst.

V. Stellt man einen hohlen Glascylinder so auf die Oberfläche einer gefärbten erwärmten Flüssigkeit, dafs er diese nahezu berührt, so sieht man die Dunstkörperchen sich massenhaft unter demselben ansammeln und in ihm empor steigen: es entweicht aus der *ganzen* Oeffnung ein *ununterbrochener* Strom, welcher offenbar durch den unten zuströmenden kalten Luftstrom erhalten wird. Das Aufsteigen der Dunstkörperchen geht also hier in derselben Weise vor sich, wie das Aufsteigen des Rauches in einem Schornsteine. Ein ganz ähnlicher Vorgang mag oft über Flüssen stattfinden, wenn ihre Umgebung kälter ist als sie selbst.

Dafs die Dunstkörperchen durch den Luftstrom auch auf der Oberfläche der Flüssigkeit hingetrieben werden, ist hier besonders leicht ersichtlich. Es bedarf also keiner dieselben umgebenden Atmosphäre, wie diefs manchmal angenommen wurde, um sie von derselben und von einander getrennt zu erhalten.

Wird dem kalten Strom der Zutritt von unten abgeschnitten dadurch, dafs man den Cylinder eintaucht, so sieht man den Dunst unterbrochen und nur auf einer Seite, die aber beständig wechselt, ausströmen. In offenen Gefäfsen mit heifser Flüssigkeit findet diefs immer statt. An der dunstfreien Stelle strömt nun offenbar der kalte Strom ein und wird zunächst mit dem Dampfe der sich auflösenden Dunstkörperchen gesättigt. Sobald diefs geschehen, beginnt die Condensation des im Innern noch vorhandenen Dampfes; man sieht nun keine dunstfreie Stelle mehr, obgleich die Körperchen nie gleichmäfsig vertheilt sind: man bemerkt vielmehr einen lebhaften Kampf zwischen Auf- und Absteigen in der ganzen Masse, indem sich der aufsteigende Strom, vielfach gestört und unterbrochen, in mancherlei Windungen zwischen dem kalten hindurcharbeitet. Diese Windungen sind der natürliche Schornstein, dessen Wände von dem kalten Strome gebildet werden, und in welchem die

Dunstkörperchen einer jeden Nebelmasse der Hauptsache nach ganz in derselben Weise emporsteigen, wie in einem künstlichen.

In grofsen Nebelmassen mufs sich daher die Beobachtung von Kämtz[1]) immer bestätigen. Da sich nämlich der aufsteigende warme Strom übersättigter und der absteigende oberhalb der Masse durch den elastischen Dampf der aufgelösten Dunstkörperchen theilweise oder ganz gesättigter und in der Masse sich vollständig sättigender oder übersättigender Luft einander fortwährend und durch einander begegnen, so mufs das Psychrometer im Innern dieser Masse zwar einen ständigen Wechsel der Temperatur, aber stets Sättigung anzeigen. Nur in Nebeln von ganz geringer Mächtigkeit an den Gränzen eines gröfsern Nebels, oder kurze Zeit vor seinem Verschwinden, dürften sich etwa geringe Differenzen zeigen.

Dafs bei diesem Vorgange eine bedeutende Wärmemenge durch Condensation nicht bemerkbar werden kann[2]), ist leicht ersichtlich, da die eben frei gewordene Wärme gleich wieder zu neuer Dampfbildung aus den aufsteigenden Dunstkörperchen, die durch die Nebelbildung im Ganzen aber frei gewordene zur Erhöhung der Temperatur und Capacität des kalten Stroms verwendet wird. — Selbst bei regelmäfsiger Bewegung, wie sie durch einseitiges Abkühlen in dem Kochfläschchen bewirkt wird, sieht man, wie schon bemerkt, einen grofsen Theil der mit dem warmen Strom aufsteigenden Körperchen nach dem kalten Strom hinüber wirbeln und da theilweise verschwinden, theilweise mit hinabgerissen werden. Indem nämlich der kalte Strom in den gesättigten Raum herabfällt und den Dampf condensirt, entsteht ein leerer oder gasverdünnter Raum, in welchen die zur Seite im Aufsteigen begriffenen Dunstkörperchen einströmen und aufgelöst werden. Der hierdurch von dem vorauseilenden gleichsam abgeschnittene nachfolgende kalte Strom wird so abermals gesättigt und übersättigt und

1) Kämtz, Meteorologie Bd. II, S. 367.
2) Kämtz, Meteorologie Bd. II, S. 394.

reifst die alsdann noch zuströmenden Körperchen, ohne sie aufzulösen, theilweise mit hinab.

Haben sich in einer in der Höhe schwebenden Nebelmasse Wassertropfen gebildet, die alsdann in den darunter befindlichen, ganz oder nahezu gesättigten Raum herabfallen, so mufs es sich alsdann, in Bezug auf die Sättigung, im Wesentlichen etwas anders verhalten. Da nämlich die in der Regel kühleren Regentropfen den vorhandenen Dampf ebenfalls theilweise condensiren, aber eine unmittelbar darauf folgende Neubildung von Dampf nicht möglich ist, so wird bei Regenwetter die Atmosphäre nur dann gesättigt seyn können, wenn ihre Temperatur nicht höher als die des herabfallenden Wassers ist, oder der Beobachtungsort sich in der Wolke selbst oder unmittelbar unter ihr befindet. De Saussure hat sein Hygrometer bei Regenwetter nur in den beiden letzten Fällen und in windstillen Nächten äufserste Feuchtigkeit anzeigen gesehen.

VI. Ueber das Wesen der Dunstkörperchen erlaube ich mir Folgendes zu bemerken. Kratzenstein [1]), der Ansicht, dafs sie hohle Bläschen seyen, bezeichnet das Farbenspiel, das sie in einem auf sie fallenden Lichtstrahle zeigen, als Farben dünner Plättchen, und berechnet, hierauf gestützt, die Dicke ihrer Häutchen. Diese Berechnung suchen De Saussure [2]) und Muncke [3]) zu widerlegen: und wenn auch die theoretische Betrachtung des letzteren nicht zulässig ist, da er voraussetzt, dafs die Bläschen in der Luft schweben, während sie doch, wenn sie nicht durch den warmen Strom emporgerissen werden, herabfallen; so dürfte doch die Bemerkung: es scheine ihm das Farbenspiel derselben nicht durch Reflexion, sondern durch Beugung an sehr kleinen Körperchen zu entstehen, indem es Aehnlichkeit mit der Beugung des Lichts habe, wenn es durch ein Spinngewebe oder durch eine Fensterscheibe mit Rissen falle, um so beachtenswerther seyn, als Sonnenstäub-

1) Kratzenstein §. 52.

2) De Saussure, a. a. O. S. 268.

3) Gehler's phys. Wörterbuch Bd. II, S. 658.

chen dieses Farbenspiel ganz auf dieselbe Weise zeigen, wenn man sie unter einem spitzen Winkel mit dem in ein dunkles Zimmer einfallenden Sonnenstrahl betrachtet.

Unter diesen Umständen wäre ein Rückschlufs von diesem Farbenspiel auf die Bläschenform unsicher und nicht gerechtfertigt.

Clausius hat in einer sehr gründlichen Abhandlung [1]) dargethan, dafs diese Körperchen nicht massive Kügelchen seyn können, indem uns sonst die Sonne nicht als eine leuchtende Scheibe, sondern als ein heller Raum, der sich bis 60° zum Horizont herab erstreckte, erscheinen würde.

Brücke hat dagegen durch einen interessanten Versuch [2]) gezeigt, dafs die Zerstreuung des Lichts mit der Gröfse der »trübenden Elemente« sehr rasch abnimmt, und dafs sich hiernach nur auf die Kleinheit und die gleichmäfsige Vertheilung der Dunstkörperchen, nicht aber auf ihre Beschaffenheit, ein Schlufs aus den Erscheinungen ziehen lasse.

Clausius wendet nun dagegen ein, der Mastix könne in jener feinsten Zertheilung, wie sie Brücke zu diesem Versuche aus Mastixlösung durch Vermischen mit Wasser darstellt, immer in Form von Lamellen mit parallelen Wänden vorkommen, so dafs diese also nicht anders wirkten, als die Nebelbläschen. Er spricht diefs nur als eine Vermuthung, als eine »Möglichkeit« aus. Es möchte aber schwer für diese nicht sehr wahrscheinliche Vermuthung ein Grund aufzufinden seyn; und durch Clausius' Berechnung wird mindestens nichts entschieden.

Was nun den oft angeführten Vergleich mit den Seifenblasen anlangt, so ziehen diese sich zusammen, wenn man sie am Blasrohr läfst, und platzen in der Regel bald, wenn sie frei in der Luft schweben, gleichgültig, ob diese gesättigt ist oder nicht. Diefs ist Beweis genug, dafs sie diesen Blasenzustand zu verlassen bestrebt sind, in welchen man sie nur dadurch versetzen konnte, dafs man, nach-

1) Pogg. Ann. Bd. 76, S. 161.
2) Pogg. Ann. Bd. 88, S. 382.
3) Pogg. Ann. Bd. 88, S. 554.

dem die Flüssigkeit einen gewissen Grad von Zähigkeit durch Seife erhalten, Luft gewaltsam in dieselben einprefste. Es ist mir nicht ein einziger Fall bekannt, wo bei der Blasenbildung dieses gewaltsame Einpressen eines Gases nicht stattfände. Die Dunstkörperchen entstehen aber meistens in einer ruhigen Atmosphäre mit sanften Strömungen, und es scheint mir daher nicht sowohl die Unmöglichkeit des Fortbestehens — wie diefs öfter geschieht — als die des Entstehens von Bläschen betont werden zu müssen.

Es möchte wohl nicht leicht gelingen, einen wesentlichen Unterschied nachzuweisen zwischen den Dunstkörperchen und denjenigen Kügelchen, welche sich über einer rauchenden Säure bilden; und doch wird ebensowenig erwiesen werden können, dafs die aufserordentliche Verwandtschaft der Säure zu dem Wasserdampf der Atmosphäre eine andere als gleichmäfsige Anlagerung — in Form von soliden Kügelchen — zu Stande kommen lasse.

Wenn nun das Angeführte ebensowenig als die von Waller angeführte Aehnlichkeit mit den Schwefelblumen, der übrigens selbst Clausius einiges Gewicht beilegt, als directer Beweis für die solide Beschaffenheit der Dunstkörperchen dienen kann; so hat die entgegengesetzte Ansicht noch weniger für sich — vorausgesetzt, dafs Clausius' Beweis durch Brücke's Einwand wirklich seine Beweiskraft verloren habe. Ich lasse nun einen Versuch folgen, aus dem oben über das Entstehen des Nebels Gesagte einen Schlufs auf die Beschaffenheit dieser seiner Bestandtheile zu ziehen.

Nachgewiesen ist, dafs die Bildung derselben ohne Luft nicht stattfinden kann, dafs ferner in dieser Luft eine Temperaturdifferenz oder Temperaturerniedrigung nothwendig ist.

Der Wasserdampf schlägt sich an jedem Körper von genügend niedriger Temperatur nieder, mag dieser eine Fensterscheibe oder ein Stäubchen seyn. Warum sollte er sich nicht ebensogut und auf dieselbe Weise an erkalteten Lufttheilchen niederschlagen? Fallen erkaltete Lufttheilchen in einen gesättigten Raum herab, so wird dadurch also nicht eine *Ausscheidung* des Wasserdampfs bewirkt werden, son-

dern er wird sich an denselben condensiren. Indem nun die Cohäsion der Wassertheilchen gröfser als die der Lufttheilchen ist, werden erstere sich zu einem aufserordentlich kleinen Kügelchen vereinen, um welches sich eine Anzahl von Lufttheilchen herum lagert, so dafs wir statt einer wäfsrigen Hülle mit einem elastischen Kerne, umgekehrt einen wäfsrigen Kern mit elastischer Hülle hätten, welche letztere um so dichter wäre, je niederer ihre Temperatur ist. An dieser Lufthülle, welche durch die durch die Condensation frei gewordene Wärme, der schlechten Leitungsfähigkeit beider Substanzen halber, nicht bedeutend erwärmt wird, und welche bei weiterem Vordringen in wärmere Räume als isolirte, eben durch ihre Dichtigkeit von der übrigen Umgebung verschiedene Hülle hervortritt, werden sich neue Dämpfe, denen das Kügelchen auf diesem Wege nach unten begegnet, anlegen, und durch die öftere Wiederholung desselben Vorgangs wird schliefslich ein Complex von solchen an einander gereihten äufserst feinen Körperchen entstehen, der im Allgemeinen um so gröfser, je gröfser die Temperaturdifferenz ist — vorausgesetzt, dafs die Bildung ruhig und ungehindert vor sich gehe; denn wenn man z. B. stark in ein Dunst enthaltendes Gefäfs bläst, so entsteht eine dicke Trübung aus äufserst feinen Kügelchen. — Ein solcher Complex ist natürlich schwerer als die atmosphärische Luft, weshalb er auch in derselben herabfallen mufs, selbst wenn er von dem absteigenden kalten Strom nicht mitgerissen wird.

Beim Experimentiren mit dem Leidenfrost'schen Tropfen hat man Gelegenheit, ähnliche Complexe im Grofsen zu beobachten. Hat man nämlich einen sehr grofsen Tropfen dargestellt, so sieht man oft Dampfkugeln aus demselben empor springen und, mehr oder weniger von Wasser umgeben, in jene Form übergehen. Häufig werden sie erst in einiger Entfernung von demselben sichtbar; wenn nämlich der Dampf sich zu condensiren beginnt. Beim Herabfallen eilt die schon ganz vereinigte Wassermasse voraus

und der noch nicht zu Wasser vereinigte Complex folgt in Form eines Kometenschweifes.

Warum vereinigen sich aber jene sehr kleine Körperchen nicht augenblicklich zu einem einzigen? Dafs die Luft Wassertheilchen trotz ihrer Nähe bis zum Berühren getrennt zu erhalten vermag, davon kann man sich leicht überzeugen, wenn man eine Glasscheibe theilweise von Luft reinigt und dann darauf haucht. Der nicht gereinigte Theil erscheint viel weniger durchsichtig als der gereinigte. Bei fortgesetztem Hauchen fliefsen die Wassertheilchen auf letzterem bald zusammen, während sie auf ersterem noch lange getrennt bleiben. Wenn sich Dampf an den Wänden eines lufterfüllten Glasgefäfses condensirt, so werden diese undurchsichtig; die im Innern eines luftleeren Gefäfses vor sich gehende Condensation wird kaum sichtbar.

Bei frei neben einander schwebenden Wassertheilchen, wo die Adhäsion am Glase wegfällt, welche die Vereinigung noch begünstigt, tritt aber noch ein weiterer Umstand hinzu. Der Complex nämlich sinkt entweder in die wärmeren Luftmassen herab oder steigt in die kälteren auf. Der Widerstand oder der Druck, welcher auf der einen oder andern Seite dargeboten wird von der Luft, deren Temperatur mit derjenigen in den Zwischenräumen des Complexes überdiefs nie ins Gleichgewicht kommt, so lange die Bedingungen zur Nebelbildung vorhanden sind, wird daher einen beständigen Wechsel, eine ununterbrochene Strömung in diesen Zwischenräumen verursachen, welche die Theile des Complexes ebenso getrennt erhält, wie die einzelnen Complexe von einander und von der Oberfläche der Flüssigkeit, auf welcher sie schwimmen, durch den in der ganzen Masse herrschenden Strom getrennt erhalten werden.

Die den Complex durchstreichende Luft ist aber mit Feuchtigkeit gesättigt, welche sich an die einzelnen Theile desselben anlegt und sie vergröfsert. Wenn diefs sich längere Zeit fortsetzt, so wird die Annäherung und Anziehung dieser Theile unter einander endlich so grofs, dafs sie sich vereinigen. Ein Complex also, der in den gesättigten Raum

erst weit herabfällt, ehe er von dem aufsteigenden Strom ergriffen wird, wird bald als solides Tröpfchen erscheinen. In dem Maafse als die Temperaturdifferenz geringer wird, wird sich diese Erscheinung verallgemeinern, um so mehr, da hierdurch zugleich die Möglichkeit der Vereinigung mit andern Complexen sich immer vergröfsert.

Das Herabfallen der Körperchen wird allgemein möglich, wenn der aufsteigende Strom nicht mehr stark genug ist, um sie empor zu führen. Es werden dabei zwei Fälle zu unterscheiden seyn:

1) Durch allmähliches Vermischen der kalten mit der warmen Luft stellt sich das Gleichgewicht der Temperatur her: es entsteht, wenn die Masse unmittelbar über dem Boden schwebt, ein fallender Nebel. Wenn sie aber in der Höhe schwebt, so entsteht ein allmähliches Herabdringen der Feuchtigkeit, wenn die untere Atmosphäre nicht hinreichend gesättigt ist. Diefs Herabdringen mufs eine Vergröfserung der Wolke nach dieser Richtung mit sich führen. Denn die zunächst in den unmittelbar unter der Wolke befindlichen Schichten verdampfenden Complexe nehmen eine gewisse Wärmemenge in Anspruch, veranlassen also eine Strömung der hierdurch kälter gewordenen Luftschicht in die unten wärmer gebliebene.

Sind die unter der Wolke befindlichen Schichten aber so weit gesättigt, dafs eine Auflösung der Körperchen nicht mehr möglich ist, so entsteht ein *sanfter Regen* — ohne durch ihn bewirkten Wind, weil ohne bedeutend plötzliche Condensation beim Herabfallen.

2) Bei sehr grofser Temperaturdifferenz werden grofse Dampfmassen rasch und lebhaft condensirt. Die entstandenen Wassertropfen bewirken alsdann beim Herabfallen neue Condensation; in die durch diese entstandenen leeren Räume stürzen die Luftmassen — gesättigte und nicht gesättigte — ein; Condensation und Verdampfung folgen rasch auf einander; die ganze Atmosphäre geräth in Bewegung; die Wassertropfen werden nach allen Richtungen auf- und

durcheinander geschleudert, bis sie endlich zu grofs und schwer oder die Strömungen schwächer geworden sind.

Finden diese Vorgänge in nicht zu bedeutendem Maafse statt, so entstehen Platzregen; in ihrem Maximum — bei sehr grofser Temperaturdifferenz — liefern sie Hagel, beide ganz natürlich in der Regel mit oft schon vorgängiger — starken Temperaturerniedrigung verbunden.

VII. Nach dem Bisherigen ist zur Nebelbildung nothwendig, dafs Strömungen von kalten in wärmere Luftmassen stattfinden. Denken wir uns nun aber den Fall, dafs ein feuchter warmer Strom von oben in eine kalte Luft eindringe. Dann wird an der Berührungsfläche ein Niederschlag entstehen; dieser wird sinken und sich alsbald wieder auflösen, wenn die untere Luft nicht gesättigt ist. Kommt dieser Strom nun in die Nähe der Erdfläche, so wird der Beobachter einen warmen Regen von kurzer Dauer, aber keine Wolken im Zenith wahrnehmen. Dagegen wird er ringsum gegen den Horizont, da nämlich, wo der eindringende Strom die kalte Luft seitlich streift und in Folge dessen Wirbel verursacht, Wolken sehen. Diefs ist bei mehren Regen ohne Wolken dann auch wirklich der Fall — auch bei einem solchen, den ich selbst beobachtet habe.

Fände aber die in Nummer II zuletzt angeführte Nebelbildung in der freien Natur statt, würde also ein Niederschlag in derselben dadurch bewirkt, dafs die Luft sich plötzlich unmittelbar über der Erdoberfläche verdünnte, dann müfste ebenfalls ein Regen ohne Wolken entstehen, der sich aber nicht durch Wärme, sondern eher durch eine niedrigere Temperatur auszeichnen würde, wie es sich bei dem von Babinet [1]) beschriebenen Falle fand.

In beiden Fällen müfste das Barometer, und zwar im letztern plötzlich sinken; nach de Saussure's Versuchen [2]) dürfte ferner das Hygrometer in diesem letzteren Falle sicher

1) Pogg. Ann. Bd. 57, S. 611.
2) De Saussure, Hygrometrie, S. 266.

nicht Sättigung anzeigen; denn als er die Luft auspumpte, wodurch Dunstkörperchen entstanden, bewegte sich das Instrument stets zum Trocknen.

Das Thermometer müfste im ersten Falle steigen, im letztern fallen.

IX. *Ueber die Verbindungen einiger Chlormetalle mit salpetriger und mit chlorsalpetriger Säure; von Rudolph Weber.*

Die braunen Dämpfe, welche sich beim Erhitzen von sorgfältig getrockneten salpetersauren Bleioxyd entwickeln, werden von den Chloriden des Zinns, Titans, Eisens und Aluminiums absorbirt. Das zweifach Chlorzinn und das Titanchlorid nehmen diese Dämpfe sehr leicht auf; es bildet sich unter Entwicklung von Wärme ein fester gelber Körper, welcher die Wände des Gefäfses, in dem die Einwirkung erfolgt, beschlägt. Um den hierdurch gebildeten Körper möglichst rein zu erhalten, mufs man das Gefäfs abkühlen und die an den Glaswänden adhärirende Substanz schnell ablösen, im Glase zerstofsen, dann wieder Dämpfe zuleiten, bis die Masse nicht mehr weifse Nebel ausstöfst. Die Operation ist vollendet, sobald braune Dämpfe über dem erzeugten gelben Producte sich erhalten.

Die entstandene Verbindung bildet gelbe, harte Krusten, welche, wenn das freie Chlorid beseitigt ist, an der Luft nur wenig rauchen, sich in Wasser leicht und vollständig unter Entbindung von Stickoxyd auflösen, an der Luft zerfliefsen. Beim Erhitzen werden diese Körper partiell verflüchtigt; es bildet sich unter Abscheidung von Oxyd ein gelbes Sublimat, welches ein Gemenge der ursprünglichen Substanz mit der folgenden Verbindung zu seyn scheint, aber jedenfalls keine constante Zusammensetzung hat.

Die Verbindung des Titanchlorids mit salpetrige Säure ist noch leichter zersetzbar als die analoge Zinnverbindung; dieselbe scheint schon durch die bei der Einwirkung der salpetrigsauren Dämpfe auf das Chlorid entbundenen Wärme partiell zersetzt zu werden. Chloraluminium absorbirt die durch Erhitzen des Bleisalzes entbundenen Dämpfe beim gelinden Erwärmen; das Product schmilzt, hinterläfst aber beim Destilliren Thonerde, wird also wie die vorhergenannten Verbindungen durch Erhitzen theilweise zersetzt.

Eine andere Gruppe von Verbindungen, in welchem Chlormetall mit chlorsalpetriger Säure verbunden ist, entsteht am einfachsten und im reinsten Zustande, wenn man auf die betreffenden Chlormetalle die sehr sorgfältig getrockneten Dämpfe, welche sich aus concentrirtem Königswasser beim Erwärmen entbinden, einwirken läfst. Sowohl das Zinnchlorid als auch das Titanchlorid absorbiren die Dämpfe unter lebhafter Wärmeentwicklung; das Eisenchlorid und das Chloraluminium schmelzen, wenn sie in dem Strom dieser Dämpfe gelinde erhitzt werden, wobei leicht schmelzbare Verbindungen dieser Chlormetalle mit chlorsalpetriger Säure entstehen.

Letztere Klasse von Verbindungen ist von der ersteren wesentlich verschieden. Dieselben sind unzersetzt flüchtig, sie krystallisiren beim Sublimiren sehr leicht, sie sind weniger veränderlich und haben eine constante Zusammensetzung, welche sich durch eine einfache chemische Formel ausdrücken läfst. Vom Wasser werden diese Körper unter Entbindung von Stickoxyd aufgelöst; sie rauchen nicht an der Luft, zerfliefsen aber schnell in unvollständig verschlossenen Gefäfsen.

Nach diesen allgemeinen Bemerkungen wenden wir uns zur Beschreibung der einzelnen Verbindungen.

Die Verbindung des Zinnchlorids mit salpetriger Säure, durch Einwirkung der beim Erhitzen von getrockneten salpetersauren Bleioxyd erzeugten, durch Chlorcalcium geleiteten, braunen Dämpfe, auf Zinnchlorid bereitet, bildet eine citronengelbe, nicht krystallisirte Masse, welche beim

Erhitzen einen Rückstand von Zinnoxyd hinterläfst, also nicht unzersetzt flüchtig ist. Die beim Sublimiren derselben entstehenden Krystalle bestehen wahrscheinlich nicht aus Zinnchlorid und salpetriger Säure, sondern aus der Verbindung der chlorsalpetrigen Säure mit dem Chloride.

Zur Ermittelung der Zusammensetzung wurde der Gehalt an Zinn und an Chlor ermittelt; es wurde ferner durch Titriren die Quantität von Sauerstoff, welche in derselben aufser dem im Stickstoffoxydgase gebundenen, enthalten war, bestimmt.

Zur Bestimmung des Gehalts an Chlor und an Zinn wurde die in einer Glasröhre (mit Stöpsel) abgewogene Substanz mit dem Röhrchen in Wasser gebracht und aus der Lösung durch einen Strom von Schwefelwasserstoff, indem die Flüssigkeit zuletzt gelinder erwärmt wurde, das Zinn abgeschieden, der Ueberschufs des Schwefelwasserstoffs durch schwefelsaures Eisenoxyd beseitigt und das Chlor mittelst Silberlösung gefällt. Die genaue Ermittelung des Sauerstoffs ist schwierig; sie erfordert Aufmerksamkeit und Uebung. Es wurde auf diese Operation besondere Sorgfalt verwendet, da nur aus der directen Sauerstoffbestimmung die Oxydationsstufe des Stickstoffs, welche in den Verbindungen sich befindet, mit Sicherheit ermittelt werden kann. Das Verfahren war folgendes: In einem Kolben (Kochfläschchen) wurde eine gewogene Menge mit Alkohol gefällter Eisenvitriol in Salzsäure unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und die Luft über der Lösung mit Kohlensäure verdrängt. In die Lösung wurde dann die abgewogene Substanz mit dem Röhrchen gebracht, der Kolben schnell wieder verkorkt. In Folge der Zersetzung färbt sich der Inhalt alsbald tief dunkelbraun. Der Kolben wurde hierauf eine Zeit lang gelinde erhitzt, bis Stickoxyd zu entweichen beginnt, dann ein Strom von Kohlensäure durch denselben geleitet und die Flüssigkeit so lange im Sieden erhalten, bis das vom unveränderten Eisenvitriol absorbirte Stickoxydgas vollständig entwichen war. Aus der dann sehr verdünnten Flüssigkeit

wurde mittelst übermangansauren Kalis der nicht oxydirte Eisenvitriol durch Titriren bestimmt.

Diese Methode sorgfältig ausgeführt giebt genaue Resultate.

Auf diesem Wege wurden folgende Zahlenwerthe ermittelt. Es ergaben:

1,607 Substanz	2,522 Ag Cl	=	38,7 Proc.	Chlor
» »	0,682 SnO^2	=	33,3 Proc.	Zinn
2,024 Substanz	3,195 Ag Cl	=	39,0 Proc.	Chlor
» »	0,890 SnO^2	=	34,5 Proc.	Zinn
1,911 Substanz	0,074 O	=	3,9 Proc.	Sauerstoff
1,745 »	0,065 O	=	3,7 Proc.	»

Geht man von der Formel:

$$SnCl^2 + NO^3$$

aus, so würde die Menge dieser Bestandtheile seyn müssen:

Chlor	=	42,4 Proc.
Zinn	=	34,7 »
Sauerstoff	=	4,8 »

Obgleich die gefundenen Zahlenwerthe von den unter dieser Voraussetzung berechneten abweichen, so ist doch einleuchtend, dafs nahezu auf ein Aequivalent $SnCl_2$ ein Aequivalent NO_3 in dem Körper gebunden ist und dafs die Verbindung salpetrige Säure, nicht Untersalpetersäure, wie man vermuthen sollte, enthält. Der Körper ist, wie bemerkt, leicht zersetzbar, die Sauerstoffbestimmungen, welche mit andern Proben der Substanz ausgeführt wurden, gaben ein von diesen Werthen etwas abweichendes Resultat; in allen Fällen war die Menge des auf diesem Wege ermittelten Sauerstoffs geringer, als sie bei der Annahme, dafs die Verbindung Untersalpetersäure enthält, zulässig ist.

Das Titanchlorid absorbirt unter starker Erwärmung die durch Erhitzen von trocknen salpetersaurem Bleioxyd entwickelten Dämpfe. Das erhaltene Product ist gleichfalls fest, es ist gelb gefärbt und ist so leicht zersetzbar, dafs Analysen zu keinen übereinstimmenden Resultaten führten. Beim Erhitzen scheidet sich Titansäure aus, es bildet sich

ein krystallinisches Sublimat, welches wahrscheinlich als Hauptgemengtheil die Verbindung von Titanchlorid mit chlorsalpetriger Säure enthält.

Die Verbindung des Zinnchlorids mit chlorsalpetriger Säure entsteht, wie bemerkt, durch Einwirkung des aus gelinde erwärmten, sehr concentrirten Königswasser entwickelten, durch Chlorcalcium sorgfältig getrockneten gelbbraunem Dampfe auf das flüchtige Chlorid. Bei der Reaction findet eine Erwärmung statt; die Absorption ist vollendet, wenn die Wärmeentwicklung aufhört und wenn die Masse nicht mehr Dämpfe von Zinnchlorid verbreitet.

Das so bereitete Product ist gelb gefärbt, ist aber heller als die zuerst beschriebene Zinnverbindung. Es ist ohne Rückstand flüchtig und krystallisirt sehr leicht beim Sublimiren in hellgelben diamantglänzenden Krystallen (Octaëdern); es zersetzt sich mit Wasser und zieht an der Luft Feuchtigkeit an. Die Analyse desselben erfolgte genau nach der für die erste Verbindung beschriebenen Methode. Die Ermittlung des an Eisenvitriol übertragbaren Chlors giebt einen sichern Anhalt für die Zusammensetzung des mit dem Zinnchloride verbundenen Körpers; dieselbe wurde, wie oben beschrieben, ausgeführt. Statt des Werthes für das Chlor ist in die Rechnung die dieser Menge aequivalente Quantität von Sauerstoff eingeführt worden.

Es wurden gefunden in:

1,940	Substanz	4,190 $AgCl$	= 53,3 Proc.	Chlor
»	»	0,727 SnO^2	= 29,4 Proc.	Zinn
2,005	Substanz	4,353 $AgCl$	= 53,6 Proc.	Chlor
»	»	0,776 SnO^2	= 30,4 Proc.	Zinn
1,732	Substanz	0,075 O (für Cl)	= 4,3 Proc.	Sauerst.
1,960	»	0,077 O	= 3,9 Proc.	»

Hiernach ist die Zusammensetzung des Körpers durch die Formel:

$$SnCl^2 + NO^2Cl$$

ausgedrückt, nach welcher die Zusammensetzung desselben sich berechnet:

Chlor	=	54,6 Proc.
Zinn	=	29,8 Proc.
Sauerst. (für Chlor)	=	4,1 Proc.

Die analoge Titanverbindung wird durch Einwirkung der Dämpfe aus Königswasser auf das Chlorid bereitet. Sie ist der Zinnverbindung sehr ähnlich, ist tief citronengelb, vollkommen flüchtig, bildet ein prächtig irisirendes Krystallaggregat, zersetzt sich mit Wasser unter Entbindung von Stickoxyd.

Der Gang der Analyse dieser Substanz weicht von dem für die Zinnverbindung eingeschlagenen nur darin ab, dafs aus der Lösung des Körpers zuerst mit wenig Ammoniak die Titansäure gefällt wurde, worauf die Bestimmung des Chlors in bekannter Weise erfolgte. Das an Eisenvitriol übertragbare Chlor wurde als Sauerstoff berechnet. Es ergaben:

1,405	Substanz	3,713 Ag Cl	=	65,3 Proc.	Chlor
»	»	0,355 TiO_2	=	15,4 Proc.	Titan
1,393	Substanz	3,724 Ag Cl	=	66,1 Proc.	Chlor
»	»	0,352 TiO_2	=	15,4 Proc.	Titan
1,286	Substanz	0,065 O (für Cl)	=	5,0 Proc.	Sauerst.

Die Zusammensetzung der Verbindung wird durch die Formel:

$$TiCl^2 + NO^2Cl$$

ausgedrückt, welche erfordert:

Chlor	=	65,8 Proc.
Titan	=	15,5 Proc.
Sauerst. (für Chlor)	=	4,9 Proc.

Einige Sesquichloride absorbiren gleichfalls die Dämpfe, welche beim Erhitzen von salpetersauren Bleioxyd sich erzeugen; die entstandenen Verbindungen sind schmelzbar, aber sie sind nicht unzersetzt flüchtig, sie sind gleichfalls, wie die erste Klasse der beschriebenen Körper, leicht veränderlich und nicht frei von Zersetzungsproducten zu erhalten. Dieselben wurden nicht genauer untersucht.

Dagegen sind die aus Sesquichloriden und chlorsalpetriger Säure bestehenden Verbindungen sehr leicht im rei-

nen Zustande zu erhalten, sie sind unzersetzt flüchtig, sie schmelzen leicht, krystallisiren beim Erstarren, sowie bei vorsichtiger Sublimation.

Erwärmt man reines Chloraluminium in einem Strome der durch Erwärmen von Königswasser erzeugten, getrockneten Dämpfe, so schmilzt es, indem es dieselben aufnimmt. Die entstandene Verbindung ist wenig gefärbt, leicht schmelzbar und flüchtig, durch Wasser zersetzbar. Die Analyse erfolgte nach der Methode, welche für die Titanverbindung zur Anwendung gebracht wurde, und führte zu folgenden Resultaten:

1,532 Substanz	= 4,346 Ag Cl	= 70,0	Proc.	Chlor
» »	= 0,410 $Al_2 O_3$	= 14,2	Proc.	Aluminium.
1,202 Substanz	= 3,412 Ag Cl	= 70,7	Proc.	Chlor
» »	= 0,316 $Al_2 O_3$	= 14,0	Proc.	Aluminium.

Diese Werthe führen zu der Formel:

$$Al^2 Cl^3 + NO^2 Cl,$$

nach welcher die Zusammensetzung sich berechnet:

Chlor	71,2 Proc.
Aluminium	13,7 Proc.

Eine Bestimmung des an Eisenvitriol übertragbaren Chlors wurde nicht ausgeführt, sie erfolgte aber bei der analogen Eisenverbindung.

Letztere entsteht durch Erwärmen von wasserfreien, sublimirten Eisenchlorid in der Atmosphäre der erwähnten Dämpfe. Die Verbindung ist sehr leicht schmelzbar, unzersetzt bei Ausschlufs der Luft flüchtig und im höchsten Grade zerfliefslich. Geschmolzen erstarrt sie krystallinisch.

Die Zusammensetzung des Körpers, welche in der beschriebenen Weise gleichfalls ermittelt wurde, wird durch die Formel:

$$Fe^2 Cl^2 + NO^2 Cl$$

ausgedrückt; es ergaben:

1,083 Substanz	= 2,681 AgCl	= 61,1	Proc.	Chlor
0,912 Substanz	= 0,328 $Fe_2 O_3$	= 25,1	Proc.	Eisen
0,954 Substanz	= 0,342 »	= 25,0	Proc.	»

1,233 Substanz = 0,040 O (für Cl) = 3,2 Proc. Sauerst.
0,955 Substanz = 0,034 » » = 3,5 Proc. Sauerst.

Die Zusammensetzung nach der Formel berechnet, ergiebt:

Chlor	= 62,3 Proc.
Eisen	= 24,5 Proc.
Sauerstoff (für Chlor)	= 3,5 Proc.

Auch hier ist statt des an Eisenvitriol übertragbaren Chlors die äquivalente Menge von Sauerstoff berechnet worden.

Das Chlorsilicium, welches in vieler Beziehung dem Chlortitan ähnlich ist, geht weder mit salpetriger Säure noch mit chlorsalpetriger Säure Verbindungen ein, es verhält sich vielmehr wie Chlorarsen, absorbirt eine geringe Menge dieser Dämpfe, färbt sich in Folge dessen gelb roth, wird indessen beim Erwärmen unter Entbindung derselben wieder farblos. Diese Indifferenz gegen die erwähnten Körper, welche zu den genannten Bichloriden so grofse Verwandtschaft haben, ist sehr auffallend.

Verbindungen dieser Säuren mit Monochloriden sind bisjetzt noch nicht erhalten worden; die Untersuchung hierüber ist indefs nicht abgeschlossen, desgleichen bedarf die Reihe der Verbindungen mit dem Bi- und Sesquichloriden der Vervollständigung.

Aus dem Mitgetheilten geht hervor, dafs gewisse Chlormetalle direct mit salpetriger Säure sich verbinden können, dafs aber diese Verbindungen nur wenig constant sind und leicht in die zweite Klasse von Körpern, welche chlorsalpetrige Säure enthalten, übergehen. Letztere Klasse von Verbindungen ist ausgezeichnet durch die Tendenz zu krystallisiren, durch ihre Beständigkeit und ihre eigenthümliche Zusammensetzung. Die Verwandtschaft der erwähnten Chloride zur chlorsalpetrigen Säure ist, wie aus der lebhaften, bei der Entstehung der Verbindungen entwickelten Wärme zu schliefsen ist, eine sehr energische.

Die Angabe von Kuhlmann conf. Gmelin Handb. III, S. 88, dafs Zinnchlorid Stickoxyd absorbire und damit einen

gelben Körper bilde, habe ich nicht bestätigt gefunden. Es wurde reines Stickoxyd über Quecksilber aufgefangen und Zinnchlorid in den abgesperrten Raum gebracht. Eine Absorption des Gases liefs sich selbst nach mehreren Tagen nicht beobachten. Wahrscheinlich ist bei Kuhlmann's Versuchen die atmosphärische Luft nicht vollständig abgehalten gewesen, so dafs höhere Oxydationsstufen des Stickstoffs sich bilden konnten, welche von den Chlormetallen aufgenommen wurden.

X. *Ueber Selenigsäurehydrat;* *von Rudolph Weber.*

Berzelius theilt in seinem Lehrbuche Bd. II S. 206 mit, dafs aus einer heifsen concentrirten wäfsrigen Lösung von seleniger Säure sich beim Erkalten streifige Prismen von einem Hydrat dieser Säure aussondern. Ich habe diese Krystalle dargestellt und untersucht.

Zur Bereitung des Hydrats wird selenige Säure mit weniger Wasser als zur Lösung derselben in der Kälte erforderlich ist, übergossen und das Gemenge erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich wasserklare Prismen aus, welche, um sie von Feuchtigkeit möglichst zu befreien, auf Fliefspapier und dann kurze Zeit, bis sie abgetrocknet sind, unter einer Glocke neben Schwefelsäure angebracht werden. Die Krystalle ziehen aus der Luft leicht Feuchtigkeit an, sie verwittern beim längeren Aufbewahren in einem oben durch Schwefelsäure getrockneten Luftraum, schmelzen beim Erhitzen und verlieren ihr Krystallwasser. Sie sind nach der Formel

$$SeO_2 + HO$$

zusammengesetzt, zu welchem Resultate directe Bestimmungen ihres Gehalts an Selen führten. Es enthielt:

1,052 Substanz 0,635 Selen = 60,3 Proc.
0,998 » 0,603 » = 60,4 Proc.

Die Formel erfordert 61,15 Proc. Selen. — Das Hydrat enthält demnach 13,98 Proc. Wasser, zu welchem Resultate auch directe Wasserbestimmungen annähernd führten.

XI. *Ueber subjective Licht-Erscheinungen; von Dr. J. J. Oppel in Frankfurt a. M.*

(Briefliche Mittheilung.)

Der mir soeben zu Gesichte gekommene Aufsatz von Aubert (diese Annal. Bd. CXVII, S. 638.) ermuthigt mich, Ihnen auch über den Ausfall einiger von mir angestellter Versuche ähnlicher Art kurz zu berichten, denen ich diesen Winter (um die Weihnachtszeit) zwei Nächte gewidmet habe. Ich liefs mich, um ein vollkommen ausgeruhtes Auge mitzubringen, nachdem ich gegen 11 Uhr zu Bette gegangen, durch eine Weckuhr in einem durch wohlschliefsende volle Fensterladen (nicht sog. »Jalousien«) gegen äufseres Licht verwahrten Zimmer, das eine Mal um 2½ Uhr, das andere Mal um 2 Uhr wecken, überzeugte mich, dafs ich von Ritzen der Fensterläden, Schlüssellöchern der (übrigens gleichfalls finsteren) benachbarten Zimmer etc., keine Spur wahrnehmen konnte, und stellte nun die Versuche mit einem grofsen, 5lamelligen, etwa 50 Pfd. ziehenden Stahlmagnete, mehreren Krystallen, geschütteltem Wasser, einem Brausepulver etc. (natürlich ohne vorher Licht zu machen) an. Das Haus liegt 7 Minuten Wegs vor der Stadt, isolirt, in einer Gegend, wo noch keine Strafsenbeleuchtung existirt. Mein Auge gehört zu den sensibelen, wenn auch, wie es scheint, nicht zu den »sensitiven« (ein Blick auf Notenlinien z. B. erzeugt in ihm sofort ein deutliches Nachbild etc.).

Den Magnet, welchen ich (ohne Anker) mitten im Zimmer aufrecht befestigt hatte, konnte ich (beide Male) durchaus nicht finden; ich glaubte einmal eine Spur von Licht zu sehen, das von den Polen ausgehen könnte, griff darnach, fuhr aber, — zwei Fufs rechts, — daran vorbei. Das Brausepulver (die Weinsäure und das Natron bicarbonat, am Abend dicht neben einander auf eine trockene Glasscheibe gelegt) zeigte, mit bereit gestelltem Wasser übergossen und umgerührt, bei heftigem Zischen keine Spur von Licht; ebenso wenig stark geschütteltes Wasser in einem Kölbchen etc.

Auf einen grofsen Tisch hatte ich, in grofsen Zwischenräumen und ohne Ordnung, wie es kam, zwei Kalkspathkrystalle, einen Bergkrystall, einen Gypsspath etc. gelegt. Ich blickte nach dem (durch Tasten gefundenen) Tische und bemühte mich um, — nicht *lichte* Stellen (denn die waren nicht da) — aber, so zu sagen, objective *Minima von Finsternifs* zu entdecken, indem ich, sobald mir die irgendwo spurweise gelichtet erschien, gleichsam durch Hin- und Herfahren mit der Sehaxe, durch kleine Bewegungen des Auges rechts und links, mich zu vergewissern suchte, dafs ich es nicht mit subjectivem Lichtreize zu thun habe, ähnlich, wie ich einen (für mein Auge) lichtschwachen Stern (z. B. in der Dämmerung) leichter auffinde, wenn ich die Stelle, wo er stehen mufs, auch einigermafsen im indirecten Sehen durchmustere. *Sehr oft* (ja ich kann sagen: meistens) zeigte sich nun, dafs die beobachtete Spur eines »Lichtwölkchens« — *im Auge* war; schien sie jedoch dessen Bewegungen entschieden *nicht* zu folgen, dann fuhr ich (immer mit der Sehaxe in der Nähe verweilend) mit dem *ausgestreckten Zeigefinger* der rechten Hand nach der anscheinend lichteren Stelle in möglichst gerader Linie hin, — und traf so in der That (z. B. in der ersten jener beiden Nächte):

1) beim ersten derartigen Versuche: die obere Kante des einen Kalkspaths,
2) beim zweiten Versuche: die stumpfwinklige Ecke des Kalkspaths,

3) beim dritten Versuche: Nichts (d. h. eine leere Stelle des dunkelbraunen Tisches),
4) beim vierten Versuche: eine aufrechte Spitze des Bergkrystalls,
5) beim fünften Versuche: eine Fläche des ersteren (grösseren) Kalkspaths, nahe der oberen Kante,
6) beim sechsten Versuche: Nichts,
7) beim siebenten Versuche: den Henkel einer Zuckerdose von schwarzem Steingut (verdeckt),
8) beim achten Versuche: Nichts,
9) beim neunten Versuche: Nichts,
10) beim zehnten Versuche: wiederum den Henkel jener Zuckerdose.

Um die Versuche *von einander* unabhängig zu erhalten, hatte ich zwischen je zweien mich umgedreht, die Augen geschlossen und jedesmal etwa 3 Minuten ausgeruht: das Suchen selber, d. h. bis ich darüber mit mir einig war, *ob* ich eine Stelle des Gesichtsfeldes als objectiv minder schwarz betrachten und die beschriebene Probe mit dem Finger machen dürfe, nahm meist auch wohl $2\frac{1}{2}$—3 Minuten weg, so dafs die wenigen Versuche ziemlich viel Zeit erforderten. Gleich nach dem erwähnten zehnten bemerkte ich, mich umwendend, hinter mir zwei ganz schwache, aber unverkennbare Lichtstreifchen: — es waren Ritzen der Fensterladen, durch welche eine Spur von Licht, *wahrscheinlich* des unterdessen aufgegangenen *Mondes* eindrang. Die Fenster gehen zwar nach SW., der Mond mufste tief im OSO. stehen, war im letzten Viertel oder schon etwas darüber hinaus, und der Himmel überdiefs bedeckt, aber dennoch waren die Ritzen unverkennbar: ich gab die Versuche auf, weil wenigstens bei den letzten eine Spur reflectirten Lichtes mitgewirkt haben konnte, und nahm mir vor, sie beim nächsten Neumonde zu wiederholen.

Sehr interessant war mir aber dabei folgende Beobachtung gewesen. Es hatte mir, während jenes »Zielens« nach Krystallen etc., mehrmals geschienen, als sähe ich wenigstens ganz deutlich den Rand meines (thönernen) *Ofens*, welcher,

blafsgrau angestrichen (fast weifs), sich schräg zu meiner Linken, gewohnter Weise, auf eine gelbbraun lackirte Flügelthür, also einen viel dunkleren Grund projiciren mufste. Ich sah wiederholt dieses hellere, rechts durch eine verticale Linie begränzte, Feld und dachte schon daran, wie diese Fläche an Wirkung auf das Auge etwa durch ihre grofse *Ausdehnung* ersetzen möge, was ihr an Lichtstärke abgehe. Als ich endlich den Tastsinn zu Hülfe rief, fand ich — den Rand des Ofens *reichlich* $1\frac{1}{2}$ *Fufs weiter links*, als ich ihn gesehen, — allein ich »sah« ihn *jetzt abermals*, am *richtigen* Orte! — Fast ganz ebenso erging es mir ein andermal mit dem Rand des Tisches.

In der zweiten Nacht (bei Neumond und trübem Himmel) hatte ich noch mehr Krystalle, auch einige Metallgegenstände (Uhr, Glocke, Messer etc.) auf den Tisch gelegt, (jedoch Alles in Zwischenräumen von $1-1\frac{1}{4}$ Fufs durchschnittlich), den Magnet so befestigt, dafs ich ihn nach *Norden* sehen konnte (vgl. v. Reichenbach), abermals eine Glasschale mit $\dot{N}a\ddot{C}^2$ präparirt usw. — Von Fensterritzen war diefsmal keine Spur zu entdecken, (ich war zuletzt oft ganz falsch im Zimmer orientirt), — aber auch *keine Spur von Licht* am Magnet, den Metallen, der Kohlensäure-Entwicklung usw. Jene Deut-Versuche auf minder finstern Stellen machte ich diefsmal mit noch gröfserer Vorsicht, stets erst nach gewonnener völliger Entschiedenheit des Urtheils über das »Wo« und über das »Objectiv oder Subjectiv« des wahrgenommenen Lichtschimmers, und mit eher noch längeren Zwischenpausen der Ruhe (und des Auswendiglernens der bisherigen Resultate). Ich deutete diefsmal mit den nahe zusammen gelegten *drei ersten* Fingern der rechten Hand, wie wenn ich eine Schachfigur od. dgl. fassen wollte. Auf diese Weise fafste ich denn

1) beim ersten Versuche (allerdings zu einigem Staunen): die obere Spitze eines grofsen, wasserhellen Stückes Steinsalz,
2) die pyramidalische Spitze eines Bergkrystalls,
3) Nichts,
4) wieder Nichts,
5) Die mir zugekehrte obere Spitze eines grofsen Gypsspaths,

(immer zwischen die 3 Finger)

6) ein im Hintergrunde stehendes Tusch-Schälchen (Porzellan);
7) einen abgeblätterten Gypssplitter,
8) Nichts,
9) die obere Spitze eines zweiten Stückes Steinsalz,
10) die stumpfe Ecke eines Kalkspathkrystalls,
11) die obere Spitze des (ersteren) Steinsalzes,
12) Nichts,
13) Pyramide eines Quarzkrystalls,

(*zwischen* die 3 Finger)

14) die stumpfe Ecke eines Kalkspaths mit dem Daum von oben streifend,
15) Nichts,
16) Nichts.

Diese 16 Versuche, (bei denen jede Anwendung des Tastsinns, d. h. jede seitliche Bewegung der Hand usw. sorgfältigst vermieden ward) kosteten über 1½ Stunden Zeit; — ich liefs es dabei bewenden und ging kurz darauf zu Bette. Es war mir aufgefallen, dafs ich ein grofses Stück weifsen *Zuckers*, welches ich gleichfalls hingelegt, nie getroffen hatte. Ich suchte es zum Schlusse, *mit* Anwendung des Tastsinns, auf: der Zufall wollte, dafs ich es dabei leicht mit dem Nagel des Daumens streifte, und die förmlichen *Lichtblitze*, die daraus hervorschossen, waren *unendlich heller*, als alle jene bisherigen Ziele meines Deutens. Sollten daher diese nicht dennoch nur subjectiv gewesen seyn? Für die Annahme des *rein zufälligen* Zusammentreffens freilich übersteigt die Zahl der Treffer bei Weitem die der mathemat. Wahrscheinlichkeit. Doch könnte bei der kleinen Anzahl der Versuche diefs immer noch selber ein Zufall seyn. Ich hätte

jene durch Zuziehung anderer Personen freilich leicht vervielfältigen können; — aber bei so delicaten Beobachtungen ist mir *Selbstsehen* immer die Hauptsache. [v. R. sagt in seiner Broschüre nur von einzelnen Versuchen *ausdrücklich*, dafs er sie — *nicht selbst* gesehen, aber von *keinem* einzigen ausdrücklich, *dafs er ihn selbst gesehen habe*; und namentlich ist man, wo nun gar Damen im Spiele sind — (ohne alle Verachtung des schönen Geschlechtes gesagt!) in physikalischen Dingen verrathen und verkauft. Ich erinnere mich noch lebhaft des Tischrückens! — — und möchte behaupten, dafs die Schwierigkeit der Scheidung zwischen Objectiv und Subjectiv geradezu den Haupt-Charakterzug des weiblichen Geschlechtes bildet].

XII. *Experimentelle Bestimmung der Geschwindigkeit des Lichts; Parallaxe der Sonne; von Hrn. L. Foucault.*

(*Compt. rend. T. LV.* 501.)

In der Sitzung vom 6. Mai 1850 [1]) gab ich das Resultat eines Differential-Versuchs über die Geschwindigkeit des Lichts in zwei Mitteln von ungleicher Dichtigkeit, und zugleich zeigte ich an, dafs später dasselbe, auf die Anwendung des drehenden Spiegels gegründete Verfahren zur Messung der absoluten Geschwindigkeit des Lichts im leeren Raum gedient hätte.

Nach reiflicher Ueberlegung des Projects willigte der Director der Sternwarte (Hr. Le Verrier) in die baldige Ausführung desselben und stellte die nöthigen Hülfsmittel zu meiner Verfügung. Zu Anfange des Sommers war der Apparat zum Gebrauche fertig, allein das schlechte Wetter er-

1) Vergl. diese Ann. Bd. LXXXI, S. 434.

laubte mir nicht so schnell, wie ich es wünschte, Beobachtungen damit zu beginnen, welche Sonnenlicht erforderten. Als sich indeſs der Himmel aufgeheitert hatte, benutzte ich die schönen Tage, und erhielt Resultate, die mir bis auf eine Kleinigkeit der Ausdruck der Wahrheit zu seyn scheinen.

Der gegenwärtige Apparat weicht von dem früher beschriebenen nur darin ab, daſs ein chronometrisches Räderwerk hinzugefügt ist, bestimmt einen kreisrunden gezahnten Schirm zu drehen, um die Geschwindigkeit des Spiegels genau zu messen, und daſs die Experimentir-Linie mittelst wiederholter Reflexionen vergröſsert ist, von 4 Meter auf 20 Meter. Durch solche Vergröſserung der Lichtbahn und durch erhöhte Genauigkeit der Zeitmessung habe ich Bestimmungen erhalten, deren äuſserste Variationen nicht $\frac{1}{100}$ überstiegen und die, zu Mittelwerthen combinirt, Reihen gaben, die bis nahe $\frac{1}{500}$ übereinstimmten.

Schlieſslich fand sich die Geschwindigkeit des Lichts beträchtlich verringert. Nach den gewöhnlichen Daten wäre diese Geschwindigkeit 308 Millionen Meter in der Sekunde, während der neue Versuch mit dem rotirenden Spiegel, in runder Zahl, 298 Millionen gab.

Man kann, wie mir scheint, sich so weit auf die Genauigkeit dieser Zahl verlassen, daſs die Berichtigungen, welche sie etwa erleiden möchte, nicht über 500000 Meter hinausgehen.

Nimmt man diese Zahl an, combinirt sie mit der Aberrationsconstanten 20",45, um daraus die Parallaxe der Sonne zu berechnen, die offenbar eine Function von beiden ist, so findet man, statt 8",57, den beträchtlich stärkeren Werth 8",86. Mithin findet sich der mittlere Abstand der Erde von der Sonne um etwa $\frac{1}{30}$ verringert.

Um eine Idee davon zu geben, welcher Grad von Zutrauen dem hiebei befolgten Beobachtungssystem beizulegen sey, gebe ich hier eine Reihe unberichtigter (*brutes*) Bestimmungen, ausgewählt aus denen, deren Mittelwerth am besten mit dem allgemeinen Mittel übereinstimmt.

1024	1027	1026	1026	1028
1025	1026	1027	1025	1027
1029	1027	1026	1026	1026,5
1028	1025	1026	1028	1027

Mittel = 1026,47.

Diese Zahl 1026,47 bezieht sich auf eine willkührliche, beim Apparat benutzte Länge, welche man bei jeder Bestimmung verändert, um somit eine constante Verschiebung des durch den rotirenden Spiegel abgelenkten Bildes zu erhalten.

In einer künftigen Mittheilung[1]) werde ich eine Beschreibung des Apparats geben, hinreichend um als Basis einer Discussion zu dienen und das Talent und Verdienst der ausgezeichneten Künstler zu beurtheilen, die mich hiebei unterstützt haben.

XIII. *Ueber die Parallaxe der Sonne; von Hrn. Babinet.*

(*Compt. rend. T. LV, p.* 537).

Die genaue Bestimmung des Abstandes der Sonne von der Erde durch Hrn. L. Foucault mittelst eines physikalischen Apparats ist ein grofses wissenschaftliches Ereignifs, dessen Ehre zurückfällt auf die Künstler, welche eine so zarte Operation möglich machten, auf die Technik (*technologie*), in welcher der Verfasser nach dem Urtheile competenter Richter einen der ersten Ränge einnimmt und endlich, auf die französische Wissenschaft (*science française*), welche jetzt, Dank sey es der Ausdauer und dem mechanischen Genie des Verfassers, einen Triumph feiert, den ihr Niemand streitig machen wird[2]).

1) Die im nächsten Hefte folgen wird. P.

1) Doch möchte es wohl gerathen seyn, nicht zu früh in diefs emphatische Lob einzustimmen. P.

Sie würde lang seyn die Geschichte der Anstrengungen der gesammten wissenschaftlichen Welt, um den Abstand der Erde von der Sonne, dieses erste Element unseres Planetensystems, kennen zu lernen. Es wäre zugleich die Geschichte von ohnmächtigen Anstrengungen und verdriefslichen Täuschungen, welche übrigens leicht vorauszusehen gewesen wären von Denen, die mit einigen optischen Kennnissen einige verständige Dreistigkeit (*hardiesse de bon sens*) verbunden hätten. Ich werde später die Geschichte dieser merkwürdigen Episode der Astronomie liefern, einer Episode, deren Entwicklung nicht weniger als zwei Jahrhunderte einnimmt, bis Hr. Foucault dazu kam uns zu geben: 1) Die Möglichkeit des für unlöslich gehaltenen Problems; 2) die Lösung selbst und 3) die Gewifsheit späterhin zu einer Genauigkeit zu gelangen, die der, mit welcher Hr. Struve die Aberration mafs, entspricht, was eine dreimal gröfsere Genauigkeit als die von Hrn. Foucault erreichte verlangt, während sein Apparat leicht die Zehnfache von der, bei welcher er für gut fand stehen zu bleiben, erreichen kann.

Wir werden das Wort *Parallaxe* beibehalten, obwohl bei dem Verfahren des Hrn. Foucault der Abstand der Erde von der Sonne direct bestimmt wird wie folgt: Hr. Foucault mifst die Geschwindigkeit des Lichtes; durch die Messung der Aberration sagt uns die Astronomie, dafs die mittlere Geschwindigkeit der Erde um die Sonne $\frac{1}{10000}$ von der des Lichtes ist. Nimmt man also ein Zehntausendstel von der für die Lichtgeschwindigkeit gefundenen Zahl, so hat man die Geschwindigkeit der Erde d. h. den Weg, den sie in einer Zeitsekunde durchläuft. Multiplicirt man diese Zahl von Metern durch die Zahl von Sekunden, welche das siderische Jahr enthält, so bekommt man den ganzen Umfang des jährlichen Kreises der Erde. Und dividirt man diesen durch das bekannte Verhältnifs des Kreisumfangs zum Durchmesser, so erhält man den Durchmesser der jährlichen Bahn der Erde selbst, von welchem endlich die Hälfte der Abstand der Erde von der Sonne ist.

Ich könnte Zeugnifs ablegen von der Ausdauer und Handgeschicklichkeit, welche Hr. Foucault zwölf Jahre bethätigte, ehe er, unter steten Vervollkommnungen, zu einer vollen Sicherheit gelangte. Die chronometrische Messung der Zeit, die das Licht zur Durchlaufung eines gegebenen Raumes gebraucht; die Regulirung des rotirenden Spiegels, der Luftturbine und des die Rotation unterhaltenden Gebläses; die relative Fixirung der Bilder, die sich bei der geringsten Nichtcoïncidenz der Dauer verschoben, endlich das ganze Kapitel von Mikrometern, von Messungen der Brennweiten, von optischen Proceduren, Alles dieses aus einander zu setzen würde einen ganzen Band erfordern, da diefs das Resultat mehrjähriger mechanischer Vervollkommnungen war, die nur durch die Geschicklichkeit unserer Künstler und namentlich des Hrn. Fromont ermöglicht wurden.

Zur Bestimmung des Abstandes der Sonne sind in der Astronomie bisher drei Methoden bekannt gewesen: 1) die Durchgänge der Venus durch die Sonnenscheibe, die höchstens im Intervall eines Jahrhunderts auf einander folgen; 2) die Parallaxe des Mars in der Opposition, und 3) die Perturbationen der Planeten und des Mondes analytisch berechnet und mit den Beobachtungen verglichen.

Ich beginne mit dem letzteren ganz mathematischen Verfahren. Laplace sagt, und Biot wiederholt es fast mit denselben Worten: die Sonnenparallaxe kann mit Genauigkeit bestimmt werden mittelst einer Monds-Längen-Gleichung, welche von dem blofsen Winkelabstand des Mondes von der Sonne abhängt. Es ist sehr merkwürdig, dafs ein Astronom, ohne aus seiner Sternwarte hinauszutreten, durch blofsen Vergleich der Beobachtungen mit der Analyse, genau die Gröfse und Abplattung der Erde, so wie ihren Abstand von der Sonne und dem Monde hätte bestimmen können, also Elemente, deren Kenntnifs die Frucht langer und beschwerlicher Reisen in beiden Hemisphären war.

Es war auch die Mond- und Planetentheorie, durch welche Hr. Le Verrier sich überzeugte, dafs die vom Venus-Durchgang i. J. 1769 und von Laplace's Berech-

nungen gelieferte Parallaxe beträchtlich geringer ist als der wahre Werth. Glücklicherweise ging die Bahauptung des Hrn. Le Verrier der Bestimmung des Hrn. Foucault voraus, während Laplace's Resultat den Beobachtungen von 1769 nachfolgte, denn es ist die Voraussetzung erlaubt, dafs wenn die von Laplace gefundene Parallaxe in grofsem Widerspruch mit der aus dem Venus-Durchgang abgeleiteten gewesen wäre, er vielleicht angestanden hätte, sie bekannt zu machen oder wenigstens sie mit solcher Zuversicht hinzustellen.

Was die aus dem Durchgang von 1769 abgeleitete Parallaxe 8",57 betrifft, so habe ich im Namen der Optik länger als 30 Jahre Einspruch gethan gegen die Genauigkeit dieser Bestimmung, deren Princip man als einen Titel des Ruhms von Halley und seinen Landsleuten betrachtete.

Ich sagte einst zu Hrn. Arago: Es giebt in dem Abstand der Erde von der Sonne eine Unsicherheit von 500000 Lieues. Hr. Arago reducirte dieselbe auf 400000. Die Messung der Hrn. Foucault erhebt diesen Irrthum auf 1261000 Lieues von 4 Kilometern, denn seine Parallaxe ist 8",86.

Hören wir eine gewichtige Autorität. Hr. Hind (December 1861) sagt: »Man kann ohne Furcht behaupten, dafs wir den wahren Abstand der Erde von der Sonne auf ein Dreihundertel ($\frac{1}{300}$) seines Werthes kommen; ein sehr befriedigender Schlufs wenn man die Gröfse und Wichtigkeit der Aufgabe bedenkt.« Nun aber hat Hr. Foucault in dieser Gröfse einen Irrthum von $\frac{1}{30}$ gefunden, und die Berechnungen des Hrn. Le Verrier zeigten einen noch etwas gröfseren Fehler an.

Schreiten wir zum Mars. Im J. 1751 fand Lacaille eine Parallaxe von 10",71, während die amerikanische Chili-Expedition, schlecht angeordnet in jeder Beziehung, wie Hr. Airy gezeigt, 8",50 gab. Der wahre Werth, wie ihn Hr. Foucault mit einer Unsicherheit von etwa $\frac{1}{600}$ gefunden, ist 8",86.

Wie i. J. 1860 ist Mars gegenwärtig in der bestmög-

lichen Stellung zur Bestimmung der Sonnenparallaxe. Die Parallaxe dieser Planeten ist etwas über 21″. Nun kann ich darthun, dafs es bei Beobachtungen von Zenithdistanzen, die unter den günstigsten Umständen angestellt sind, unmöglich ist für eine halbe Sekunde einzustehen. Dafür bürgen mir: die Messung zweier Sonnendurchmesser, eines horizontalen und eines verticalen, die Hr. Struve mit der Unsicherheit von einer halben Sekunde angestellt; der Abstand von Doppelsternen, bei denen die einzelnen Messungen nicht auf eine halbe Sekunde übereinstimmen, und endlich die zu Oxford mit dem Heliometer gemessenen Aequatorialdiameter des Mars selber, welche (ungeachtet der wenigstens auf die Hälfte reducirten Unsicherheiten) folgende sind, wenn man sie auf den mittleren Abstand der Sonne reducirt:

5″,56 6″,15 5″,93 5″,97 5″,88.

Was soll man hienach erwarten von Beoachtungen in Pulkowa und am Cap der guten Hoffnung, gemacht mit dem unzuverlässigsten aller Instrumente, dem Aequatoreal, ohne Gleichzeitigkeit, ohne Identität des Beobachters, des Instruments, des Klimas, usw. Eine Unsicherheit von einer halben Sekunde fälscht aber die Parallaxe um nahe ein Vierzigstel des Ganzen [1]). Vom Mars ist nichts zu hoffen.

Hr. Foucault hat uns eine vierte und weit vorzüglichere Methode gegeben zur Behandlung dieses Problems, welches Jeder nicht Verblendete *experimentell* für unlöslich erklären mufste. Noch mehr: Seine Methoden geben eine Genauigkeit, die leicht das Zehnfache von $\frac{1}{600}$ nämlich $\frac{1}{6000}$ erreichen könnte; da indefs die so bewundernswerth von Hrn. Struve festgesetzte Aberration keine gröfsere Genauigkeit als etwa $\frac{1}{1800}$ zuläfst, so wäre es überflüssig die experimentelle Bestimmung der Lichtgeschwindigkeit (wenigstens in Bezug auf die Parallaxe) über das Dreifache der Genauigkeit $\frac{1}{600}$ zu treiben, die Hr. Foucault

1) Ueber die dritte Methode, die der Venusdurchgänge, spricht Hr. B. sich nicht aus.

erhielt als er im Zimmer mit einer Entfernung von 20 Meter operirte.

XIV. *Theorem über die Relationen zwischen den Lagen der Polarisationsebenen des einfallenden, reflectirten und in isotropen Mitteln gebrochenen Strahls; von Hrn. Cornu.*

(*Compt. rend. T. LVI, p.* 87.

Ein polarisirter Lichtstrahl, der auf die polirte Oberfläche einer isotropen Substanz fällt, erzeugt einen reflectirten und einen gebrochenen Strahl, die beide ebenfalls polarisirt sind.

Hr. Brewster hat zuerst die Relation, welche die Lage der Polarisationsebenen dieser drei Strahlen verknüpft, experimentell bestimmt. Er hat gefunden, dafs wenn man die von der Einfallsebene aus gerechneten Azimute dieser drei Ebenen respectire und für den einfallenden, reflectirten und gebrochenen Strahl mit α, α', α'' bezeichnet, die Formeln

$$\operatorname{tang} \alpha' = \operatorname{tang} \alpha \frac{\cos(i+r)}{\cos(i-r)}; \quad \operatorname{tang} \alpha'' = \frac{1}{\cos(i-r)}$$

den Versuchen ziemlich wohl genügen.

Fresnel, in seiner bewundernswürdigen Analyse, leitete dieselben als Folgerungen aus seiner Theorie ab, und Neumann obwohl von umgekehrten Hypothesen ausgehend, kam auch auf sie zurück. Die Aufgabe scheint also vollständig gelöst zu seyn.

Das folgende Theorem scheint mir jedoch alle diese schönen Arbeiten zu vervollständigen, in sofern als sie das Endresultat von Formeln befreit und die Lage der Polarisationsebenen der drei Strahlen synthetisch erweist.

Nennt man mit Fresnel Schwingungsebene die Ebene, welche durch den Strahl geht und auf der entsprechenden

Polarisationsebene winkelrecht ist, so läfst es sich so aussprechen:

Die Schwingungsebenen des einfallenden, reflectirten und gebrochenen Strahls schneiden sich nach einer und derselben, zum gebrochenen Strahl winkelrechten Geraden.

Dieser Satz hat den Vortheil, dafs er die Theorie der Reflexion und der Refraction in isotropen Mitteln in ein Paar Zeilen ausspricht, und die Drehung der Polarisationsebene gleichsam mit den Augen verfolgen läfst.

Mittelst einiger sphärischen Dreiecke läfst es sich leicht aus den obigen Formeln ableiten, allein ich ziehe vor, ihn direct zu erweisen, indem ich zu den Ideen Neumann's zurückgehe: Es giebt eine vollständige Continuität bei den Schwingungen d. h. das Polygon der Schwingungen ist geschlossen; die Schwingungen geschehen in der Polarisationsebene.

Alsdann sieht man, dafs das Polygon der Schwingungen sich auf ein Dreieck reducirt; die drei Schwingungen sind im Allgemeinen parallel einer selben Ebene; insbesondere sind sie am Einfallspunkte in dieser Ebene; die Ebenen, gegen welche diese Schwingungen winkelrecht sind, schneiden sich demgemäfs nach einer selben Geraden. Diese, auf der Schwingung winkelrechten Ebenen gehen durch den entsprechenden Strahl (da die Schwingungen transversal sind) und sind winkelrecht auf den Polarisationsebenen; sie entsprechen also den Fresnel'schen Schwingungsebenen.

Die Lage der Geraden ist durch dieses blofs aus der Bedingung der Continuität hergeleitete Räsonnement nicht bestimmt; aber wenigstens wird der wichtigere Theil des Theorems evident. Der Calcül giebt das Uebrige.

XV. *Ueber die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in gasförmigen Körpern; von J. Stefan.*

Es scheint bisher nicht bemerkt worden zu seyn, dafs aus der neuen Theorie der Gase unter Voraussetzung einer regelmäfsigen Anordnung der Molecüle, wie sie Krönig in seiner für den Fortschritt der Wärmetheorie so wichtigen Abhandlung gebraucht hat, für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles die Newton'sche Formel erhalten werden könne.

Denken wir uns einen unendlich ausgedehnten von einem Gase erfüllten Raum durch parallele Ebenen in sehr dünne Schichten getheilt. Wird in einer Schicht plötzlich eine Verdichtung hervorgerufen, so wandert diese von Schicht zu Schicht fort mit einer Geschwindigkeit, welche die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles ist. Nach der neuen Theorie der Gase, nach welcher sich die Molecüle in einem solchen Körper in sehr raschen progressiven Bewegungen befinden und beim Zusammenstofse wie elastische Kugeln sich verhalten, mufs die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles abhängig seyn von der Geschwindigkeit der progressiven Bewegung der Molecüle. Diese zwei Geschwindigkeiten wären geradezu gleich, wenn die Bewegungen der Molecüle alle in derselben Richtung liegen würden, in welcher die Fortpflanzung des Schalles stattfindet.

Theilen wir, wie es Krönig gethan, den ganzen von dem Gase erfüllten Raum in gleich grofse, gleich orientirte Würfel, legen in jeden der Würfel drei gegen seine Seitenflächen senkrecht bewegte Molecüle und setzen voraus, dafs jedes Molecül nur mit den in gleicher Richtung bewegten Molecülen der Nachbarwürfel zum Zusammenstofse gelangt. Diese Vorstellung von der Constitution der Gase genügt, wie Krönig gezeigt hat, um die wichtigsten Eigenschaften der Gase zu erklären. Um aber die Erklärung

einfach und naturgemäfs zu machen, ist es nothwendig für jeden Fall die Theilung des Raumes in elementare Würfel auf eine bestimmte Weise vorzunehmen. Stellt man z. B. bei unserer Aufgabe die Würfel so, dafs zwei gegenüberliegende Flächen derselben den Schichtenebenen parallel werden, so nimmt nur der dritte Theil der Molecüle an der Fortpflanzung von lebendiger Kraft von Schicht zu Schicht Theil, nämlich jener Theil, welchen die senkrecht zu den Schichten bewegten Molecüle bilden. Um alle Molecüle, in gleicher Weise bei der Fortpflanzung zu beschäftigen, ist es nothwendig, die Elementarwürfel so zu stellen, dafs die durch zwei gegenüberliegende Ecken gezogene Diagonale des Würfels auf den Schichtenebenen senkrecht steht. Die Geschwindigkeit, mit welcher sich lebendige Kraft oder eine Verdichtung von Schicht zu Schicht fortpflanzt, ist dann gleich der in der Richtung der Diagonale geschätzten Geschwindigkeit eines Molecüls. Die Länge dieser Diagonale ist $\sqrt{3}$, wenn 1 die Länge einer Würfelkante ist. Der Cosinus des Winkels, welchen die Diagonale mit der Würfelkante bildet ist daher $\frac{1}{\sqrt{3}}$. Ist u die Geschwindigkeit eines Molecüls, so ist die nach der Normale geschätzte Componente derselben

$$x = \frac{u}{\sqrt{3}}.$$

Bedeutet p den Druck des Gases gegen die Flächeneinheit, v ein bestimmtes Volumen, n die Anzahl der Molecüle in demselben, ist ferner m die Masse eines Molecüls, so besteht nach der von Krönig und Clausius entwickelten Theorie die Relation

$$pv = \frac{nmu^2}{3}$$

Setzt man

$$\frac{nm}{v} = \varrho,$$

wo ϱ die Dichte des Gases bedeutet, so ist

$$\frac{u^2}{3} = \frac{p}{\varrho}$$

und somit

$$x = \sqrt{\frac{p}{\varrho}},$$

welche Formel die Newton'sche für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles ist.

Eine vollkommnere auf die neue Anschauung von der Constitution der Gase gegründete Theorie der Schallfortpflanzung wird daher zur obigen Formel die Laplace'sche Correction zu liefern haben. Um diese zu erhalten, ist es daher nothwendig einzugehen auf die Irregularität der Bewegungen der Molecüle und vielleicht auch auf den Umstand, dafs, wie Clausius gezeigt hat, aufser den fortschreitenden Bewegungen der Molecüle auch noch Bewegungen in den Molecülen selbst vorhanden seyn müssen.

Das obige Arangement der Elementarwürfel ist auch für die Theorie der Wärmeleitung dienlich, wenn es sich nur darum handelt, einen angenäherten Werth von der Gröfse des Wärmeleitungsvermögens zu erhalten.

Wien den 13. März 1863.

XVI. *Sternschnuppenschwarm aus älterer Zeit.*

»Den 15. Nov. 1606 bei heller und klarer Nacht hat es sich ansehen lassen, als es regnet Sterne; erstlich fielen nur die gröfseren und klarsten Sterne vom Himmel, darnach ohne Unterschied die kleineren und grofsen in grofser Zahl, ehe sie auf die Erde kommen, sind sie erloschen.«

(Aus: Beitrag zur Geschichte werkwürdiger Naturbegebenheiten in Siebenbürgen; von E. A. Bielz — in den Verhandl. und Mittheilungen des siebenbürg. Vereins für Naturwissenschaften zu Hermannstadt. Jahrg. XIII, No. 9, Sept. 1862.)

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

1863. ANNALEN №. 4.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXVIII.

I. *Ueber die Zusammensetzung der in der Natur vorkommenden niobhaltigen Mineralien; von H. Rose.*

(Schluſs.)

II. Samarskit.

Dieses merkwürdige Mineral ist zuerst von meinem Bruder beschrieben und Uranotantal genannt worden [1]). Man hat es bis jetzt nur im Ilmengebirge bei Miask im Ural gefunden. Unstreitig ist der Samarskit noch von ursprünglicher Beschaffenheit und nicht, wie so viele Columbite, durch den Einfluſs der Atmosphäre und des Wassers zersetzt worden. Deshalb ist er immer von fast demselben spec. Gewichte. Dasselbe ist zwischen 5,6 und 5,7. Welche merkwürdige Veränderungen er beim Glühen erleidet, habe ich schon früher mitgetheilt. In seinem äuſsern Ansehen verändert sich der Samarskit durch Glühen wenig, wohl aber in seiner Dichtigkeit, die nach dem Glühen, wobei er eine Lichterscheinung zeigt, bedeutend geringer ist als vor dem Glühen [2]).

Von allen niobhaltigen Mineralien ist keins so oft in meinem Laboratorium der Untersuchung unterworfen worden, als der Samarskit. Aber obgleich die Analysen von jungen Chemikern, von deren Genauigkeit ich überzeugt seyn konnte, unternommen wurden, so stimmten die Resultate doch wenig mit einander überein.

Es hatte zuerst vor längerer Zeit Hr. Wornum drei

1) Pogg. Ann. Bd. 48, S. 555.
2) Pogg. Ann. Bd. 72, S. 469 und Bd. 103, S. 320.

Analysen des Minerals angestellt: er konnte aber ungeachtet aller Sorgfalt keine übereinstimmenden Resultate erhalten, weshalb dieselben nicht bekannt gemacht wurden.

Hr. v. Peretz wiederholte die Untersuchungen über die Zusammensetzung des Samarskits [1]). Ihm verdanken wir ebenfalls drei Analysen dieses Minerals, die besser untereinander übereinstimmen, als die von Wornum. Die Resultate seiner Untersuchungen sind folgende:

	I.	II.	III.
Unterniobsäure	56,38	56,00	55,91
Magnesia	0,80	0,75	0,75
Kalkerde mit Manganoxydul	0,92	1,02	1,88
Eisenoxydul	15,43	15,90	15,94
Uranoxyd	14,16	16,70	16,77
Yttererde	9,15	11,04	8,36
Kupferoxyd		Spuren	
	96,84	101,41	99,61

Bei den Analysen I und II wurde das Mineral durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali zersetzt; bei III vermittelst Schwefelsäure.

Hr. Chandler stellte darauf noch zwei Analysen des Samarskits an, bei denen er wie Hr. v. Peretz das Mineral durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali zersetzte. Die Resultate der Untersuchungen sind folgende:

	I.	II.
Unterniobsäure	54,92	55,28
Wolframsäure	0,75	0,48
Zinnsäure		0,26
Uranoxyd	17,87	20,56
Eisenoxydul	16,00	14,09
Manganoxydul	0,42	0,69
Kupferoxyd	—	0,07
Yttererde	5,10	4,72
Kalkerde	0,55	0,33
Magnesia	0,31	0,22
	95,92	96,70.

1) Pogg. Ann. Bd. 71, S. 157.

Die Analysen der HH. v. Peretz und Chandler weichen, wie sich aus der Zusammenstellung ergiebt, in mancher Hinsicht, namentlich hinsichtlich des Gehalts an Yttererde, auch hinsichtlich des Uranoxyds wesentlich von einander ab. Die Trennung des Uranoxyds und Eisenoxyds von der Yttererde geschah bei allen Analysen durch kohlensaure Baryterde, eine Trennung, welche ich freilich früher immer befolgen liefs, von der ich mich aber später überzeugte, dafs sie keine sicheren Resultate giebt, indem man es schwer vermeiden kann, dafs mit den gefällten Oxyden auch Yttererde niedergeschlagen wird. Es ist diefs der Grund, weshalb namentlich bei den Analysen von Chandler der Gehalt an Yttererde so gering ausgefallen ist. Die Trennung kann aber sehr gut durch Oxalsäure bewerkstelligt werden.

Es ist schon oben bei der Untersuchung der Columbite bemerkt worden, dafs die Zersetzung der niob- und tantalhaltigen Mineralien durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali zu Irrthümern Veranlassung geben kann, und dafs besonders die schwachen Basen wie das Eisenoxyd nicht vollständig von den Säuren des Tantals und des Niobs dadurch getrennt werden können. Ebenso wie das Eisenoxyd können bei der Behandlung des mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzenen Minerals mit Wasser noch andere Oxyde ungelöst bleiben, und zwar aufser schwachbasischen Oxyden auch solche, welche theils mit der Schwefelsäure, theils mit dem schwefelsauren Kali Verbindungen bilden, die unlöslich oder schwer löslich in Wasser und in einer Lösung von schwefelsaurem Kali sind. Auch solche Oxyde, welche zwar bei gewöhnlicher Temperatur in Schwefelsäure löslich sind, aber aus der Lösung durch Erhitzen oder durch Zusetzen von vielem Wasser sich ausscheiden, können leicht mit den ungelösten Säuren des Tantals und des Niobs abgeschieden werden. Von dieser Art sind die Kieselsäure, die Zinnsäure, die Zirconsäure, die Thorerde, die Wolframsäure, die Titansäure, die Oxyde des Cers,

des Lanthans und des Didyms, das Bleioxyd und die alkalischen Erden.

Von manchen dieser Oxyde sind bei der Aufschliefsung durch saures schwefelsaures Kali die Säuren des Tantals und des Niobs schwer zu trennen, und wenn man sie nicht besonders aufsucht oder ihre Gegenwart nicht vermuthet, so können sie sich leicht der Wahrnehmung entziehen. Es sind besonders die Thorerde und die Zirconsäure, deren Gegenwart man bei der Analyse der tantal- und niobhaltigen Mineralien ganz übersehen, oder deren Menge man nicht richtig bestimmen kann, wenn man die Mineralien durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali zersetzt.

Wenn man daher von der Zusammensetzung der tantal- und namentlich der niobhaltigen Mineralien, besonders solcher, welche nicht so einfach wie die Columbite zusammengesetzt sind, sich nicht durch Versuche überzeugt hat, so thut man wohl, die Zersetzung statt durch saures schwefelsaures Kali durch kohlensaures Kali auf die Weise zu bewirken, wie es oben bei der Zersetzung der Columbite erörtert ist. Man kann dadurch die Zirconsäure und die Thorerde, so wie die Titansäure und die Oxyde des Cers (mit denen des Lanthans und des Didyms), die im Ueberschufs von Kali ganz unlöslich sind, von den Säuren des Tantals und des Niobs trennen, welche sich als Kalisalze auflösen und in einem Ueberschufs von Kali leicht löslich sind, und nur durch Wolframsäure und Zinnsäure, von denen sie leicht zu trennen sind, so wie durch Kieselsäure verunreinigt seyn können.

Es war für mich von besonderem Interesse, die richtige Zusammensetzung des Samarskits festzustellen. Das Mineral ist in so vieler Hinsicht interessant; auch hatte ich dazu eine gleichsam moralische Verpflichtung, da ich durch die Freigebigkeit des Hrn. v. Samarski mit einer sehr grofsen Menge von diesem seltenen Minerale zur Untersuchung versehen worden war. Da die in meinem Laboratorium angestellten Analysen des Samarskits so bedeutend von einander abwichen, so veranlafste ich Hrn. Finkener die

Analyse des Minerals zu wiederholen, und nur durch seine unverdrossene Ausdauer ist es möglich gewesen, ungeachtet der noch zum Theil unvollkommnen Scheidungsmethoden zufriedenstellende Resultate zu erhalten und früher übersehene Stoffe aufzufinden.

Das fein gepulverte Mineral wurde in einer Atmosphäre von trocknem Kohlensäuregas bis zu 200° erhitzt, gewogen, und dann in Kohlensäuregas geglüht. Der geringe Gewichtsverlust wurde für Wasser angenommen. Es war nothwendig, wegen des heftigen Decrepitirens, das Mineral als Pulver und nicht in Stücken zur Bestimmung des Glühverlustes anzuwenden.

Das Pulver wurde mit der 5fachen Menge von kohlensaurem Kali erst über einer Lampe und sodann einige Zeit vermittelst eines kleinen Gebläses geschmolzen. Die geschmolzene grüne Masse wurde mit Wasser behandelt, zu welchem etwas Kalihydrat hinzugefügt worden war, um das Uranoxyd vollständig zu fällen, das durch den Einfluſs des kohlensauren Kalis sich aufgelöst haben konnte. Es wurde ferner eine sehr kleine Menge von Schwefelwasserstoffwasser hinzugesetzt, wodurch das suspendirte Eisenoxyd, das nicht zu filtriren ist, sich nach einiger Zeit als Schwefeleisen absetzte. Nach dem Auswaschen wurde das Ungelöste mit Schwefelsäure behandelt, der Ueberschuſs derselben fast vollständig durch Abdampfen verflüchtigt, das Abgedampfte in Wasser gelöst, und der sehr geringe ungelöste Rückstand von Neuem mit kohlensaurem Kali geschmolzen; die geschmolzene Masse löste sich bis auf sehr geringe Spuren von Unterniobsäure in Schwefelsäure auf; die schwefelsaure Lösung wurde der früher erhaltenen hinzugefügt.

Die alkalische Lösung der Unterniobsäure wurde mit Schwefelsäure übersättigt und gekocht, die gefällte Unterniobsäure darauf in noch feuchtem Zustande mit einer etwas concentrirten Lösung von Natronhydrat, die etwas Schwefelnatrium enthielt, behandelt. Es löste sich dadurch Wolframsäure und Zinnsäure und auch eine sehr kleine

Menge von unterniobsaurem Natron auf, welche auf die Weise, wie es beim Columbit erwähnt ist, von einander getrennt wurden.

Die schwefelsaure Lösung enthielt die ganze Menge der Basen. Sie wurde mit Schwefelwasserstoffwasser vermischt, wobei geringe Mengen von Schwefelkupfer gefällt wurden, das etwas unrein war. Die getrennte Flüssigkeit wurde mit Ammoniak etwas übersättigt, gelinde erhitzt, und Schwefelammonium hinzugefügt. Es fielen alle Basen, mit Ausnahme von Kalkerde und von Magnesia, die nach bekannten Methoden getrennt wurden.

Der Niederschlag wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst, zu welcher etwas Salpetersäure hinzugefügt worden war. Der ausgeschiedene Schwefel enthielt eine geringe Menge von Zirconsäure; die filtrirte Lösung wurde mit Ammoniak neutralisirt, mit Schwefelammonium und mit kohlensaurem Ammoniak (um das Uranoxyd aufgelöst zu erhalten) versetzt, auch wurde noch eine geringe Menge von oxalsaurem Ammoniak hinzugesetzt, um die ganze Menge der Yttererde und des Ceroxyduls ungelöst zu erhalten. Die vom Niederschlag getrennte Flüssigkeit enthielt nur Uranoxyd (oder vielmehr Uranoxydul) und etwas Zirconsäure. Die Trennung beider ist mit Schwierigkeiten verbunden, sie wurde auf die Weise annähernd bewirkt, dafs die möglichst neutrale schwefelsaure Lösung gekocht wurde, wodurch sich Zirconsäure ausschied.

Der durch Ammoniak und Schwefelammonium bewirkte Niederschlag wurde in Königswasser gelöst, (der abgeschiedene Schwefel war wiederum nicht ganz rein, und enthielt eine Spur von Oxyden), die stark saure Lösung mit etwas Ammoniak versetzt und durch oxalsaures Ammoniak gefällt. In der vom Niederschlag getrennten Flüssigkeit war nur Eisenoxyd und Manganoxydul enthalten, die nach bekannten Methoden getrennt und bestimmt wurden.

Mit dem durch oxalsaures Ammoniak entstandenen Niederschlag wurde die höchst geringe Menge der Oxyde vereinigt, die im gefällten Schwefel enthalten waren. Er wurde

durch concentrirte Schwefelsäure gelöst, der Ueberschufs derselben abgeraucht und der Rückstand in Wasser gelöst. Diese Lösung zeigte im concentrirten Zustande die Eigenschaft, beim Erhitzen bis zum Siedepunkt des Wassers ein krystallinisches Salz abzuscheiden, das sich beim Erkalten wieder löste, eine Eigenschaft, durch welche sich die Thorerde auszeichnet. Aber die Trennung derselben, namentlich von den Oxyden des Cers, war aufserordentlich schwierig. Schon Wöhler vor längerer Zeit, und in neuerer Zeit Chydenius, dem wir eine ausführliche Arbeit über die Verbindungen der Thorerde verdanken [1]), konnten keine sicheren Methoden der Trennung der Oxyde des Cers von der Thorerde angeben. Hr. Finkener suchte nach zwei Methoden diese Scheidung zu bewirken. Die eine wurde darauf gegründet, dafs von allen Oxyden, welche durch Oxalsäure als unlösliche Verbindungen gefällt werden, die oxalsaure Thorerde am schwer löslichsten in Chlorwasserstoffsäure ist. Dieselbe kann mehr als 12 Proc. wasserfreie Säure enthalten, ohne auflösend auf oxalsaure Thorerde zu wirken, während die Verbindungen der Yttererde und der Oxyde des Cers sich in einer Chlorwasserstoffsäure lösen, die weit verdünnter ist. Die oxalsaure Thorerde ist ferner leicht auflöslich in einer Lösung von essigsaurem Ammoniak, die freie Essigsäure enthält, in welcher hingegen die anderen oxalsauren Oxyde nicht löslich sind, und darauf kann man eine zweite Methode der Trennung der Thorerde gründen. Hr. Finkener hat sich bei der Analyse des Samarskits dieser zweiten Methode bedient. Zu der schwefelsauren Lösung der Oxyde, welche als oxalsaure Salze gefällt worden waren, wurden Lösungen von essigsaurem und von oxalsaurem Ammoniak mit etwas freier Essigsäure hinzugefügt, das Ganze erwärmt, und filtrirt. Wurde darauf das Ungelöste mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, so blieb nur eine geringe Menge von oxalsaurer Thorerde ungelöst.

In der filtrirten Flüssigkeit wurden Yttererde und die

1) *Kemisk undersökning af thorjord och thorsalter. Helsingfors* 1861.

Oxyde des Cers durch Ammoniak gefällt, und nach bekannten Methoden getrennt. Die Lösung der oxalsauren Thorerde in essigsaurem Ammoniak wurde mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, wodurch oxalsaure Thorerde gefällt wurde, während etwas Zirconsäure gelöst blieb.

Die Untersuchung war eine sehr mühsame. Mehrere der angewandten Trennungen erwiesen sich bei der Analyse als mangelhaft, und nur mit grofsen Schwierigkeiten konnten die dadurch entstandenen Fehler verbessert werden. Als besonders unvollkommen erwies sich die vollständige Trennung der Zirconsäure von der Thorerde und von den Oxyden des Cers, so wie die der letzteren von der Thorerde.

Diefs bewog mich, die mühsame Untersuchung des Minerals noch einmal wiederholen zu lassen, und ich veranlafste Hr. Stephans bei dieser Wiederholung einen etwas modificirten Gang einzuschlagen, um möglichst die Fehler zu vermeiden, die bei der beschriebenen Analyse erkannt worden waren.

Bei dieser Wiederholung wurden die durch Schwefelammonium gefällten Oxyde in Chlorwasserstoffsäure mit einem Zusatz von Salpetersäure gelöst, und aus der Lösung, die viel Chlorwasserstoffsäure enthielt, durch Oxalsäure die Thorerde allein als oxalsaures Salz gefällt, während die Yttererde und das Ceroxydul noch aufgelöst blieben. Aus der filtrirten Lösung wurde die freie Säure durch Abdampfen im Wasserbade fast ganz verjagt, und sodann durch oxalsaures Ammoniak das Ceroxydul und die Yttererde (die nicht von einander getrennt wurden) gefällt. Die filtrirte Lösung wurde mit sehr vielem kohlensauren Ammoniak übersättigt und Schwefelammonium hinzugefügt, wodurch Schwefeleisen und Schwefelmangan gefällt wurden, und Uranoxyd und Zirconsäure gelöst blieben. Die Lösung wurde zur Verjagung des kohlensauren Ammoniaks eingedampft, darauf Schwefelsäure hinzugefügt, der Ueberschufs derselben abgedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst,

darauf viel Wasser hinzugefügt und gekocht. Die gefällte Zirconsäure enthielt Spuren von Uranoxyd, und in der filtrirten Flüssigkeit waren Spuren von Zirconsäure. Sie wurde mit Ammoniak neutralisirt und wiederum gekocht, wodurch kleine Mengen von Zirconsäure sich niederschlugen, die aber nicht frei von Uranoxyd waren. Aus den verschiedenen Mengen der gefällten Zirconsäure suchte man das Uranoxyd durch Essigsäure auszuziehen. Diese Operationen wurden mehrmals wiederholt, um die möglichst erreichbare Trennung der Zirconsäure von dem Uranoxyd zu bewirken.

	Analyse von Finkener	Sauerstoff	Analyse von Stephans
Wasser	0,45		0,40
Unterniobsäure	47,47	9,20	50,17
Wolframsäure	1,36	0,28	
Uranoxyd	11,60	1,93	11,08
Zirconsäure	4,35	1,15	4,25
Zinnsäure	0,05	0,01	0,63
Thorerde	6,05	0,72	5,55
Yttererde	12,61	2,36	15,90
Ceroxydul	3,31	0,49	
Eisenoxydul	11,08	2,46	10,55
Manganoxydul	0,96	0,22	1,61
Kupferoxyd	0,25	0,05	
Magnesia	0,14	0,06	0,04
Kalkerde	0,73	0,21	0,64
	100,41		100,82

Die Menge des Uranoxyds und der Zirconsäure, die beide in den zwei Analysen in sehr kleinen Mengen durch viele Operationen mühsam erhalten werden mufsten, die gemeinschaftlichen Mengen des Ceroxyduls und der Yttererde, und die der Thorerde stimmen mehr mit einander überein, als man bei der Unvollkommenheit mancher der angewandten Trennungen vermuthen sollte.

Durch die Entdeckung der Thorerde und der Zirconsäure im Samarskit mufs die rationelle Formel des Samars-

kits verändert werden. Nach den Analysen von Chandler konnte man annehmen, dafs sie der des Columbits gleiche, in welchem die Unterniobsäure dreimal so viel Sauerstoff wie die Basen enthält, wenn man annimmt, dafs das Uranoxyd, das eine gleiche atomistische Zusammensetzung mit der Unterniobsäure hat, letztere vertreten kann. Diese Zusammensetzung mufste um so wahrscheinlicher erscheinen, als der Samarskit dieselbe Form wie der Columbit zu haben und mithin isomorph mit ihm zu seyn scheint. Die Zirconsäure hat indessen eine andere atomistische Zusammensetzung, als die Unterniobsäure und das Uranoxyd; nach den neuen Untersuchungen kann man wohl mit ziemlicher Gewifsheit annehmen, dafs sie aus einem Atom Metall mit zwei Atomen Sauerstoff bestehe. Was die Zusammensetzung der Thorerde betrifft, so kann man darüber noch zweifelhaft seyn. Berzelius nahm aber in ihr nur ein Atom Sauerstoff an. Sie hat indessen nicht die Eigenschaften einer starken Base, und da Nordenskjöld und Chydenius gefunden haben, dafs sie im krystallinischen Zustand mit der Titansäure und der Zirconsäure isomorph ist, so könnte man sie von gleicher atomistischer Zusammensetzung mit diesen Säuren annehmen, eine Annahme, die durch die nicht zu verkennende Aehnlichkeit der Thorerde mit der Zirconsäure hinsichtlich ihrer Eigenschaften gerechtfertigt erscheint [1]).

Nach dieser Annahme enthält der Samarskit als elektronegative Bestandtheile Säuren von zwei verschiedenen Gruppen. Es ist dann schwer, eine rationelle Formel für die Zusammensetzung des Minerals aufzustellen. Jedenfalls ist der Sauerstoff der Basen nicht ein drittel von dem Sauerstoff der Säuren, die zur Gruppe der Unterniobsäure gehören: man müfste annehmen, dafs das Eisen nicht als Oxydul,

1) Andererseits indessen hat die Thorerde stärkere basische Eigenschaften, als alle Oxyde, in denen zwei Atome Sauerstoff mit einem des Metalls vereinigt sind, und wenn diese atomistische Zusammensetzung der Thorerde sich bestätigen sollte, so ist sie unstreitig dasjenige Oxyd, das von allen gleich zusammengesetzten die schwächsten Eigenschaften als Säure zeigt.

sondern theilweise oder ganz als Oxyd im Mineral enthalten sey. In der That erleidet der fein gepulverte Samarskit durch Glühen an der Luft nur eine sehr unbedeutende Gewichtszunahme. Wenn aber das Eisen als Oxyd im Samarskit enthalten ist, so hätte die Analyse, in welcher es als Oxydul berechnet wurde, keinen kleinen Ueberschufs, sondern einen Verlust geben müssen.

Zu den seltenen Stoffen, die man schon früher im Samarskit gefunden hatte, sind also durch diese Analysen noch Zirconsäure und Thorerde hinzugekommen. Letztere ist bis jetzt nur von Berzelius im Thorit, von Kersten im Monazit und von Wöhler im Pyrochlor gefunden worden.

III. Fergusonit.

Dieses seltene Mineral erhielt ich in einer zur Untersuchung hinreichenden Menge durch die Güte des Hrn. Krantz. Die Stücke sind von fast dunkelschwarzer Farbe, an den Kanten aber mit röthlicher Farbe durchscheinend. Das Pulver ist von hellbrauner Farbe. Das spec. Gewicht in Stücken ist 5,612.

Der Fergusonit, der zuerst von Haidinger beschrieben wurde [1]), ist später von Hartwall analysirt worden [2]). Obgleich diese Analyse vom Jahre 1828 herrührt, so stimmt sie doch in den Resultaten im Wesentlichen gut mit der hier mitzutheilenden überein, die von Hrn. Weber (aber auch schon vor vielen Jahren) ausgeführt worden ist. Der Fergusonit scheint, wie die Mineralien aus Grönland überhaupt, noch im unzersetzten Zustande vorzukommen, obgleich Haidinger ein anderes spec. Gewicht desselben angiebt, als Weber. Nach ersterem ist dasselbe 5,238; nach letzterem 5,612.

Hr. Weber schmeltzte das Pulver mit der zehnfachen Menge von saurem schwefelsaurem Kali. Die geschmolzene Masse wurde mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur behandelt. Da im Rückstand noch etwas unzersetztes Mi-

1) Pogg. Ann. Bd. 5, S. 166.
2) Pogg. Ann. Bd. 16, S. 479.

neral bemerkt werden konnte, so wurde derselbe noch einmal mit der zehnfachen Menge von saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen. Die abgesonderten Flüssigkeiten wurden bis zum Kochen erhitzt, und durch Abdampfen concentrirt. Es schied sich hierbei keine Titansäure aus. Durch Schwefelwasserstoff entstand ein geringer Niederschlag von hellbräunlicher Farbe, der aus Schwefelzinn bestand.

Nachdem die Unterniobsäure, welche beim Behandeln der geschmolzenen Masse mit Wasser zurückgeblieben war, mit Schwefel und kohlensaurem Natron geschmolzen, die geschmolzene Masse mit Wasser aufgeweicht, und der ungelöste Rückstand mit schwefelammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen worden, konnte aus der Lösung durch verdünnte Chlorwasserstoffsänre etwas Unterniobsäure ohne Einmengung von Schwefelzinn erhalten werden.

Die mit Schwefelnatrium behandelte Unterniobsäure wurde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure digerirt, und darauf noch einmal mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen, um das Natron aus ihr zu entfernen.

Die sauren Flüssigkeiten wurden vereinigt, mit Ammoniak gesättigt und durch Schwefelammonium gefällt. Der Niederschlag von schmutzig grauer Farbe enthielt aufser Schwefeleisen die Oxyde des Cers und Uranoxyd, so wie Zirconsäure und Yttererde. Die vom Niederschlag getrennte Flüssigkeit gab weder mit Oxalsäure noch mit phosphorsaurem Natron eine Fällung, auch nicht nach langem Stehen.

Die Lösung des Niederschlags in Chlorwasserstoffsäure wurde im Wasserbade beinahe bis zur Trocknifs abgedampft. Beim Wiederauflösen in Wasser blieb ein geringer Rückstand, der ausgewaschen werden konnte und sich als Zirconsäure erwies. Nach dem Glühen mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, entwickelte er dabei kein Chlor, und es löste sich nichts darin auf.

Die chlorwasserstoffsaure Lösung des Niederschlags bei gewöhnlicher Temperatur mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kali versetzt, liefs einen krystallinischen

Niederschlag fallen, der nach längerem Stehen abfiltrirt und mit einer Lösung von schwefelsaurem Kali ausgewaschen wurde. Der Niederschlag bestand aus dem bekannten Doppelsalze von schwefelsaurem Ceroxydul mit schwefelsaurem Kali. Die Lösung desselben wurde mit Kalihydrat gefällt. Das geglühte Ceroxyd-Oxydul löste sich in Chlorwasserstoffsäure unter Entwickelung von Chlor, enthielt keine Zirconsäure, wohl aber wahrscheinlich Lanthan- und Didymoxyd.

Die vom schwefelsaurem Ceroxydul-Kali abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Krystallen von schwefelsaurem Kali versetzt und erhitzt. Es entstand dadurch ein dichter rothbrauner Niederschlag, der mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kali ausgewaschen wurde. Die Lösung desselben in Chlorwasserstoffsäure gab mit Ammoniak ebenfalls eine rothbraune Fällung; wurde Weinsteinsäure hinzugefügt, so wurde durch Ammoniak eine anfangs klare Flüssigkeit erhalten, die aber durch längeres Stehen einen nicht bedeutenden Niederschlag absetzte, der geglüht aus reiner Yttererde bestand. In der davon getrennten Flüssigkeit brachte Schwefelammonium eine geringe Fällung von Schwefeleisen hervor; bis zur Trocknifs abgedampft, hinterliefs sie nach dem Glühen und der völligen Zerstörung der Weinsteinsäure Zirconsäure, die durch Chlorwasserstoffsäure sich nicht löste, wohl aber durch Digestion mit concentrirter Schwefelsäure.

Die von dem durch schwefelsaures Kali entstandenen Niederschlage getrennte Lösung wurde nach gehöriger Verdünnung mit Ammoniak versetzt, wodurch ein schwach grau gefärbter Niederschlag sich ausschied. Die Lösung in Chlorwasserstoffsäure wurde mit Weinsteinsäure versetzt, und mit Ammoniak übersättigt. Nach längerer Zeit wurde dadurch eine bedeutende Menge von weinsteinsaurer Yttererde ausgeschieden, die nach dem Glühen reine Yttererde hinterliefs, die sich mit Leichtigkeit in Chlorwasserstoffsäure löste. In der filtrirten Flüssigkeit erzeugte Schwefelammonium eine geringe Fällung von Schwefeleisen; nach dem Filtriren wurde sie bis zur Trocknifs abgedampft, und der

trockne kohlige Rückstand beim Zutritt der Luft geglüht. Das erhaltene grün gefärbte Pulver wurde durch Digestion in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, die Lösung in Wasser wiederum mit Weinsteinsäure versetzt und mit Ammoniak übersättigt. Es zeigte sich auch nach längerer Zeit dadurch keine Trübung; durch Schwefelammonium entstand dann nach langem (48stündigem) Stehen ein schwarzbrauner Niederschlag. Nach der Lösung desselben in Chlorwasserstoffsäure wurde durch Ammoniak Uranoxyd gefällt, das durch Glühen in Uranoxyd-Oxydul sich verwandelte. — Die von dem durch Schwefelammonium entstandenen Niederschläge getrennte Flüssigkeit wurde abgedampft, der Rückstand lieferte nach Zerstörung der Weinsteinsäure durch Glühen Zirconsäure.

Das bei der Untersuchung erhaltene Schwefeleisen lieferte, nachdem die Lösung desselben in Chlorwasserstoffsäure mit Weinsteinsäure versetzt worden war, durch Ammoniak nach längerem Stehen noch etwas Yttererde; Zirconsäure indessen war in der getrennten Flüssigkeit nicht mehr zu entdecken.

Die Analyse war mit sehr grofser Genauigkeit ausgeführt worden, und das Resultat giebt uns wohl ein ziemlich richtiges Bild von der Zusammensetzung des Minerals. Gegen den Gang der Untersuchung indessen läfst sich vielleicht nach den in neuerer Zeit gesammelten Erfahrungen manches einwenden. Namentlich ist die Trennung der Yttererde von der Zirconsäure vielleicht nicht nur besser, sondern auch leichter durch Oxalsäure, als durch Weinsteinsäure auszuführen. — Auf einen Alkaligehalt wurde das Mineral nicht untersucht.

Das Resultat der Untersuchung war:

		Sauerstoff	
Unterniobsäure	48,84	9,63	9,69
Uranoxyd	0,35	0,06	
Zirconsäure	6,93	1,82	1,89
Zinnsäure	0,35	0,07	
Eisenoxydul	1,33	0,29	8,42
Ceroxydul	3,05	0,44	
Yttererde	38,61	7,69	
	99,46.		

Bei dem nicht ganz unbedeutendem Gehalte des Minerals an Zirconsäure, die nach den jetzigen Ansichten eine andere atomistische Zusammensetzung als die Unterniobsäure hat, kann man füglich nicht annehmen, dafs die Basen mit der Zirconsäure in demselben Verhältnifs verbunden sind, wie mit der Unterniobsäure.

Jedenfalls sind die Basen im Fergusonit mit der Unterniobsäure nicht, wie im Columbit, zu einem neutralen Salze verbunden, sondern sie bilden ein basisches Salz, und der Sauerstoffgehalt derselben beträgt $\frac{2}{3}$ von dem der Unterniobsäure. Mit der Zirconsäure hingegen haben sich die Basen in dem Verhältnifs verbunden, dafs der Sauerstoff derselben dem der Säure gleich ist, dafs sie also auch ein basisches Salz bilden. Das Mineral besteht also aus den Verbindungen $2RO + Nb^2O^3$ und $2RO + ZrO^2$. Die unterniobsaure Verbindung ist aber mit der zirconsauren in keinem einfachen Verhältnifs vereinigt. Gegen zehn Atome des unterniobsauren Salzes sind drei des zirconsauren im Minerale enthalten.

Die ausgeschiedene Unterniobsäure verhielt sich wie die aus den Columbiten abgeschiedene. Sie zeigte das spec. Gewicht 4,893.

Die oben angeführte Analyse von **Hartwall** gab folgendes Resultat:

Tantalsäure (Unterniobsäure)	47,75
Uranoxyd	0,95
Zirconsäure	3,02
Zinnsäure	1,00
Eisenoxyd	0,34
Ceroxydul	4,68
Yttererde	41,91
	99,65.

Hartwall schmelzte das Mineral mit saurem schwefelsaurem Kali. Nach der früher allgemein angewandten Methode wurde der mit Wasser ausgelaugte Rückstand mit Schwefelammonium digerirt, und nach dem Abfiltriren der Flüssigkeit mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure behandet. Durch die Behandlung mit der concentrirten Säure lösten sich nicht weniger als 3,4 Proc. Unterniobsäure auf, die durch Abdampfen des Waschwassers erhalten wurden, während nur 44,36 Proc. ungelöst zurückblieben. Das Zinnoxyd wurde durch Abdampfen der Lösung in Schwefelammonium erhalten. — Die von der Unterniobsäure getrennte saure Flüssigkeit wurde mit Ammoniak gefällt; in der vom Niederschlage getrennten Flüssigkeit konnte weder Kalkerde noch Magnesia gefunden werden. Der Niederschlag löste sich unter Chlorentwicklung in Chlorwasserstoffsäure auf; aus der Lösung wurde das Cer durch Krystalle von schwefelsaurem Kali gefällt. Die davon abgesonderte Flüssigkeit wurde durch Kalihydrat niedergeschlagen; der geglühte Niederschlag mit Chlorwasserstoffsäure behandelt hinterliefs etwas Zirconsäure ungelöst, aus der Lösung wurde, nachdem sie verdünnt und durch Ammoniak neutralisirt war, durch eine Lösung von schwefelsaurem Kali noch mehr Zirconsäure gefällt. Die filtrirte Flüssigkeit wurde darauf mit Weinsteinsäure versetzt, mit Ammoniak übersättigt und mit Schwefelammonium versetzt. Die geringe Menge des gefällten Schwefeleisens wurde wahrscheinlich sogleich filtrirt, und die abfiltrirte Flüssigkeit zur Trocknifs abgedampft und geglüht. Der geglühte Rückstand bestand aus Yttererde und Uranoxyd; die in Chlor-

wasserstoffsäure gelöst, durch Ammoniak gefällt und durch kohlensaures Ammoniak getrennt wurden.

Die Chlorwasserstoffsäure, mit welcher die Lösung der durch Schwefelammonium behandelten Unterniobsäure digerirt worden war, enthielt Zirconsäure und etwas Eisenoxyd. Die Lösung wurde mit Ammoniak gesättigt, die Zirconsäure durch schwefelsaures Kali, und das Eisenoxyd nach Neutralisation mit Ammoniak durch bernsteinsaurem Ammoniak gefällt.

Der Fergusonit ist bisher nur in Grönland gefunden worden. Vor einiger Zeit indessen machte A. E. Nordenskjöld bekannt [1]), dafs ein dem Grönländischen Fergusonit gleiches Mineral auch zu Ytterby in Schweden neben den Yttrotantaliten (welche Tantalsäure und nicht Unterniobsäure enthalten) vorkommt. Es ist diefs der von Berzelius beschriebene und analysirte dunkle Yttrotantalit, der nach Nordenskjöld wie der Fergusonit von Grönland tetragonal krystallisirt, während der gelbe und der schwarze Yttrotantalit in rhombischen Krystallen sich findet. Nach einer Analyse von Nordenskjöld besteht der Fergusonit von Ytterby aus:

Unterniobsäure	46,33
Zinnhaltige Wolframsäure	2,85
Yttererde	39,80
Kalkerde	3,15
Uranoxydul	1,12
Eisenoxydul	0,70
Wasser	6,44
	100,39.

Nordenskjöld führt noch eine Analyse von Berzelius an, die mit der so eben mitgetheilten übereinstimmt, nur dafs er das für Tantalsäure gehalten hat, was wir jetzt Unterniobsäure benennen. An dem angeführten Orte ist dieselbe indessen nicht zu finden.

Der Fergusonit von Ytterby unterscheidet sich von dem aus Grönland wesentlich dadurch, dafs er keine Zircon-

1) Uebersicht der Verhandlungen der schwedischen Akademie 1860, S. 27.

säure enthält, und fast nur aus basisch unterniobsaurer Yttererde besteht.

Nach Nordenskjöld hat die aus dem Fergusonit von Ytterby ausgeschiedene Unterniobsäure das spec. Gewicht von 4,89. Mit Zink und Chlorwasserstoffsäure gab sie eine stark dunkelblaue Farbe.

Das spec. Gewicht des Minerals von Ytterby unterscheidet sich indessen von dem des Fergusonits von Grönland. Nordenskjöld fand dasselbe 4,89. Die Farbe des Minerals ist nach ihm dunkelbraun, an den Kanten ist es durchscheinend; es ist von Glas oder Fettglanz. Nordenskjöld macht darauf aufmerksam, dafs der Fergusonit von Ytterby das einzige niobhaltige Mineral sey, das man in Schweden gefunden habe.

IV. Tyrit.

Dieses seltene Mineral, das ich in hinreichender Menge zur Untersuchung von Hrn. Krantz in Bonn erhielt, ist schon vor 4 Jahren von Hrn. Potyka untersucht worden [1]). Derselbe hat die Resultate und den Gang der Untersuchung mitgetheilt. In dem Mineral ist Unterniobsäure wesentlich mit Yttererde und Kali verbunden. Neben der Unterniobsäure ist noch Wolframsäure darin enthalten, und auch Zirconsäure und Zinnsäure, beide aber nur in sehr kleinen Mengen. Andererseits finden sich neben der Yttererde das dieselbe immer begleitende Ceroxydul, und sehr kleine Mengen von den Oxyden des Kupfers, des Bleis, des Eisens und des Urans; so wie auch Kalkerde und eine Spur von Magnesia. — Obgleich die Untersuchung mit grofser Genauigkeit und Umsicht ausgeführt wurde, so wandte doch Hr. Potyka mehrere Trennungsarten an, die später durch zweckmäfsigere ersetzt wurden. Er fällte die Zirconsäure so wie das Uranoxyd durch kohlensaure Baryterde, und trennte beide auf diese Weise von der Yttererde, eine Methode, die wie ich schon früher bemerkt habe, nicht sehr genaue Resultate geben kann. Da aber die Menge der im

1) Pogg. Ann. Bd. 107 S. 590.

Tyrit enthaltenen Zirconsäure nur unbedeutend ist, so ist vielleicht die nicht ganz richtige Bestimmung derselben von keinem wesentlichen Einflufs auf das Resultat der Analyse.

Nach Potyka verhält sich der Sauerstoff der Basen zusammengenommen zu dem der Unterniobsäure, wenn man den der kleinen Mengen der anderen Säuren hinzurechnet, wie 9,48 : 9,09. Das Verhältnifs ändert sich etwas, und es wird wie 9,01 : 9,82, wenn man im Minerale statt Uranoxydul Uranoxyd annimmt, und dieses als eine Säure betrachtet, welche die Unterniobsäure ersetzen kann; eine Annahme, welche durch die Zusammensetzung des Samarskits gerechtfertigt wird. Der Tyrit ist also ein basisches unterniobsaures Salz.

Wenn aber das Mineral als ein basisches unterniobsaures Salz betrachtet werden kann, so ist es doch kein einfaches, sondern ein Doppelsalz; denn Kali und Yttererde können sich nicht in Verbindungen ersetzen. Der Tyrit besteht daher wesentlich aus basischer unterniobsaurer Yttererde und basischem unterniobsaurem Kali.

Der Tyrit enthält indessen noch eine nicht ganz unbedeutende Menge Wasser. Hr. Potyka erhielt es durch Destillation; es enthielt etwas Schwefelwasserstoff und war durch etwas suspendirten Schwefel milchicht. Es rührt diefs unstreitig von einer Spur von sehr fein eingesprengtem Schwefelkies her.

Das Mineral ist ungeachtet des Wassergehalts noch nicht wesentlich zersetzt. Es scheint, dafs mehrere Verbindungen durch die Länge der Zeit Wasser aufnehmen können, welches sie, wenn sie selbst bis zu 100° erhitzt werden, nicht verlieren, und das erst bei höheren Temperaturen aus ihnen entweicht. Es ist diefs namentlich bei einigen Silicaten der Fall, wie z. B. bei dem Nephelin im Nephelinfels bei Löbau. In der Natur vorkommende unterniobsaure und tantalsaure Verbindungen verhalten sich ähnlich. Der Yttrotantalit enthält nicht unbedeutende aber wechselnde Mengen von Wasser, 2,7 bis 6 und mehr Proc.; der Samarskit hingegen

weit geringere Mengen, gewöhnlich zwischen 0,3 bis 0,5 Proc. Dieses Wasser gehört gewifs nicht dem ursprünglichen Minerale an.

II. *Ueber das Urtheil des Hrn. Wiedemann in Bezug auf die Gesetze für die Abhängigkeit der magnetischen Intensität von den Dimensionen der Elektromagnete; von Julius Dub.*

Auf meine Erwiderung gegen die Bedenken, welche Hr. Wiedemann in seinem Werke über Galvanismus und Elektromagnetismus in Bezug auf die von mir aufgestellten Gesetze erhoben hatte, ist jetzt in diesen Annalen [1]) ein Ultimatum erschienen, in welchem dieser Physiker den früher nur kurz berührten Gegenstand im Zusammenhange und, wie er sagt, ausführlicher und genauer behandelt.

Da ich Hr. W. in sofern nicht beistimmen kann, als er meint, die Sache wäre durch die von ihm gegebenen Entwicklungen in höherem Grade aufgeklärt worden, so sehe ich mich im Interesse der Wissenschaft veranlafst, noch einmal darauf einzugehen.

Meine Experimentaluntersuchungen haben mich zu folgenden zwei Sätzen geführt:

I. »Der erregte Magnetismus der einzelnen Querschnitte verschieden langer Eisencylinder, die auf ihrer ganzen Länge mit derselben Anzahl von Spiralwindungen bedeckt und von demselben Strome durchflossen sind, wächst vom Ende bis zur Mitte der Quadratwurzel aus der Entfernung der Querschnitte vom nächsten Ende des Magnets proportional.«

II. »Der freie Magnetismus der Querschnitte verschieden langer Eisencylinder, welche durch Spiralen von gleicher

1) Pogg. Ann. Bd 117, S. 218.

Windungszahl und gleichem Strom auf ihrer ganzen Länge magnetisirt werden, ist der Differenz zwischen der Quadratwurzel aus der Entfernung der Querschnitte vom nächsten Ende und der Quadratwurzel aus der halben Länge proportional.«

Mit diesen Sätzen steht ein dritter im Zusammenhange:

III. »Der freie Magnetismus cylindrischer Stäbe von gleicher Länge ist der Quadratwurzel ihrer Durchmesser proportional, wenn die magnetisirende Spirale sie eng umschliefst.

I. Die Vertheilung des erregten Magnetismus auf der Länge eines Magneten.

Lenz und Jacobi haben den in jedem Querschnitte eines Stabes erregten Magnetismus dadurch gemessen, dafs sie eine Inductionsspirale von einem Zoll Länge von Zoll zu Zoll auf dem Magnete von der Mitte bis zum Ende fortrücken und den Inductionsstrom beobachten, welcher entsteht, wenn der Magnetismus in dem Stabe durch Unterbrechung des galvanischen Stromes in der Magnetisirungsspirale aufgehoben wird. Die dadurch erhaltenen Werthe haben sie graphisch verzeichnet und sagen dann, dafs die blofse Anschauung der entstehenden Curve eine grofse Aehnlichkeit mit einer Parabel erkennen läfst [1]). Sie haben aus diesem Grunde ihre Beobachtungen nach dieser Curve berechnet und dabei angenommen, diese Parabel habe, wenn die Längsaxe des Stabes die Abscissenaxe bildet, ihren Scheitel über der Mitte derselben. Die für diesen Fall berechneten Werthe zeigen sich bei allen Stäben in einem solchen Verhältnifs zu den beobachteten, dafs sie Anfangs, d. h. in der Mitte der Stäbe zu grofs sind, dann zu klein werden und am Ende wieder viel zu grofs ausfallen.

Nun habe ich später untersucht, mit welcher Kraft die einzelnen Theile eines Stabes, der auf seiner ganzen Länge mit der galvanischen Spirale bedeckt ist, sich anziehen, wenn man diesen Stab an verschiedenen Stellen senkrecht auf

1) Pogg. Ann. Bd. 61, S. 277.

seine Längsaxe durchschneidet. Ich fand so, *dafs die Anziehung dem kürzeren Theile des Stabes proportional ist* [1]); d. h. dafs die Anziehung vom Ende des Stabes bis zur Mitte in einer geraden Linie wächst.

Da nun beim Aneinanderlegen zweier Elektromagnete nicht der freie Magnetismus, welcher bei der Trennung beider an den Endflächen derselben vorhanden ist, das Maafsgebende sein kann, weil ja dieser beim Aneinderlegen der Stäbe verschwindet, so dafs, wenn beide Stäbe gleich lang sind, an ihrer Berührungsstelle garkein freier Magnetismus vorhanden ist; so mufs der in jedem Querschnitte vorhandene *erregte* Magnetismus, von dem ja auch der *freie* abhängt, die Anziehung der Theile bedingen. Hierüber Versuche anzustellen war nicht nothwendig, da dieselben in umfassenden Maafse bereits von Lenz und Jacobi vorhanden waren.

Sollte nun die Anziehung durch den in jedem Querschnitte vorhandenen erregten Magnetismus bedingt werden, so mufste sie dem Quadrate dieses Magnetismus, oder umgekehrt, der in jedem Querschnitte auf der ganzen Länge des Stabes erregte Magnetismus mufste der Quadratwurzel der beobachteten Anziehungskräfte proportional seyn; d. h. »der erregte Magnetismus mufs den Quadratwurzeln der Entfernung eines jeden Querschnitts vom nächsten Ende des Magnets proportional wachsen.«

Nachdem mich diese doch gewifs ganz einfache Schlufsfolgerung so weit geführt hatte, verglich ich die Versuchsresultate von Lenz und Jacobi genauer mit der von ihnen angestellten Rechnung nach der vermutheten Parabel. Es zeigt sich hier bei allen Reihen dieselbe Abweichung zwischen den beobachteten und berechneten Werthen. Bei allen Stäben weicht die Curve, welche die Beobachtungen angiebt, von der von Lenz und Jacobi angenommenen Parabel in der Weise ab, dafs jene diese von der Mitte bis zum Ende regelmäfsig in zwei Punkten durchschneidet und besonders am Ende viel schneller abfällt. Dasselbe findet auch nach der von mir aus den Versuchen erschlos-

1) Dub, Elektromagnetismus S. 285.

senen Parabel statt, welche ihren Scheitel in der Abscissenaxe hat.

Diese Betrachtung kam zu den aus meinen Beobachtungen gezogenen Schlüssen hinzu, um mich in meiner Ansicht zu befestigen, und ich unternahm es daher, die Rechnung *in meinem Sinne* mit den Versuchen von Lenz und Jacobi anzustellen. Ich dividirte einfach die Versuchsresultate dieser Physiker mit der Quadratwurzel aus der Entfernung des jedesmal gemessenen Querschnitts vom nächsten Ende des Magnets, d. h. mit $\sqrt{l-x}$, wenn l die halbe Länge, und x die Entfernung des Querschnitts von der Mitte des Magnets bedeutet.

Die auf diesem Wege erhaltenen Quotienten zeigen nun aber eine regelmäfsige Zunahme von der Mitte des Magneten aus, um dann gegen das Ende hin wieder abzunehmen. Diese Abweichung zwischen der aus anderen Versuchen erschlossenen Curve und den beobachteten Werthen mufs unzweifelhaft ihren Grund darin haben, dafs die Curve nicht die geeignete ist, wenn die Beobachtungen ganz zuverlässig die Werthe darstellen, welche gesucht werden. Läfst sich aber zeigen, dafs die von Lenz und Jacobi beobachteten Werthe nothwendigerweise Fehler einschliefsen, nach deren Entfernung eine Curve entstehen mufs, welche der von mir vorausgesetzten Curve näher kommt, so spricht diefs für diese Curve, obgleich damit noch durchaus nicht bewiesen ist, dafs dieselbe *der absolut richtige Ausdruck* für das fragliche Gesetz ist. Diefs zu behaupten ist mir nie eingefallen, ich habe immer nur gesagt, und das bleibt noch immer wahr, dafs die von mir angegebene Curve sich *mit Berücksichtigung der vorhandenen, nothwendigen Versuchsfehler* am besten dem herrschenden Gesetz anschliefst.

Ich habe nun die erwähnte Zunahme der Quotienten von der Mitte des Magnets an aus dem Einflusse des inducirenden Magnetismus erklärt, den derselbe auf die Inductionsspirale von den Theilen des Magnets her ausübt, welche nicht unmittelbar unter der Spirale liegen, und habe

diesen Einflufs in meiner ersten Erwiderung gegen Hrn. Wiedemann's Ausstellungen bereits ausführlich besprochen [1]). Es läfst sich zwar nicht genau feststellen, wie grofs dieser Einflufs der Seitenwirkung auf die Spirale ist, allein jedenfalls ist er so bedeutend, dafs die Gröfse der Zunahme der Quotienten dadurch bedingt werden kann. Durch diese Seitenwirkung wird nämlich bewirkt, dafs in der auf der Länge des Magnetkernes entlang geführten einzölligen Inductionsspirale ein Strom erregt wird, welcher gröfser ist, als der dem mittleren Querschnitte derselben entsprechende, wenn keine Seitenwirkung stattfände. Es ist also dieser Strom einem Werthe des im Stabe erregten Magnetismus proportional, welcher in einem Querschnitte des Magnets vorhanden ist, der der Mitte desselben näher liegt, als der mittlere Querschnitt der messenden Inductionsspirale.

Ich habe nun aus dem Mittel der sich ergebenden Ueberschüsse der Beobachtungswerthe im Vergleich zu den nach der von mir angegebenen Formel berechneten Werthen die Abweichungen berechnet, um welche der gemessene Werth der Mitte näher gerückt gedacht werden mufs, damit die Beobachtung mit der Rechnung zusammenfalle. Diefs beträgt bei einem 4 Fufs langen Stabe im Mittel $\frac{1}{10}$ Zoll, bei einem $3\frac{1}{2}$ Fufs langen nur $\frac{1}{16}$ und bei einem 2 Fufs langen $\frac{1}{60}$ Zoll, ein Fehler, der nicht eben zu bedeutend genannt werden kann.

So stand die Sache, als Hr. W. dieselbe in seinem Buche besprach. Ich kann nach reiflicher Ueberlegung nicht finden, dafs ich irgend welche unbegründete Annahmen oder falsche Schlüsse gemacht hätte.

Hr. W. hat nun gegen die Versuche, aus denen ich die hier kurz zusammengestellten Folgerungen gezogen habe, direct nichts eingewandt, aber — er will jene Folgerungen nicht zugeben. Er hat in seinem Buche meine Schlüsse hinsichtlich der durch die angewandte Inductionsspirale nothwendiger Weise entstehenden Fehler bekämpft

1) Pogg. Ann. Bd. 115, S. 229 u. f.

und behauptet, »die Intensitäten der Inductionsströme würden nach den *Polen* des Stabes hin *kleiner* (nicht gröfser), als es die Proportionalität mit dem Momente des in der Mitte der Inductionsspirale liegenden Querschnitts des Stabes erfordert« [1]).

In meiner Erwiderung habe ich nachgewiesen [2]), dafs diese Behauptung des Hrn. W. unbegründet sey, und die von mir aufgestellte in Kraft bleiben müsse. Hierzu sagt Hr. W. in seiner Erwiderung [3]): »Meine Einwände dagegen habe ich in meinem Werke nur kurz andeuten können. Die dagegen aufgestellten Ausführungen des Hrn. Dub erledigen die Sache durchaus nicht, und so mag sie hier in der Kürze betrachtet werden.«

Darauf greift nun Hr. W. die Sache von einer neuen Seite an, von welcher her sie allerdings radikal entschieden werden würde, wenn die von ihm gemachten Schlüsse auf Prämissen gegründet wären, welche hier Anwendung finden könnten.

In der Abhandlung »über die mathematischen Gesetze der inducirten elektrischen Ströme« (1845) sagt nämlich Neumann S. 79: »Die Anwendung der Formeln des vorigen §. setzt die Kenntnifs von k als Function der Stelle der Oberfläche des Magneten voraus. Diese Kenntnifs ist in den meisten Fällen nur angenähert zu erlangen. Ich werde in dieser Hinsicht die beiden Voraussetzungen machen, welche in *vielen Fällen* als *angenähert* richtig betrachtet werden dürfen, dafs der Magnet von cylindrischer oder prismatischer Form sey und die beiden magnetischen Flüssigkeiten gleichförmig über seine Grundflächen verbreitet seyen, während die Seitenflächen davon frei sind. *Die Dimensionen der Grundflächen seyen im Verhältnifs zu ihren Entfernungen von dem Leiter so klein, dafs die Werthe der zu den einzelnen Elementen df derselben Grundfläche gehörigen K als gleich angesehen werden können.*«

1) Elektrom. II, S. 335.
2) Pogg. Ann. Bd. 115, S. 228 u. f.
3) Ib. Bd. 117, S. 223.

Die unter diesen Voraussetzungen sich ergebende Formel für den inducirenden Einfluſs eines Magneten benutzt nun Hr. W. in der Weise, daſs er dadurch die elektromotorische Kraft bestimmt, welche ein in einem *linearen* Stabe befindlicher Molecularmagnet beim Verschwinden seines Magnetismus in einer einzelnen Drahtwindung hervorruft, und dann unter der Annahme, daſs die magnetischen Momente in dem Stabe nach der Formel von Lenz und Jacobi vom Ende nach der Mitte hin zunehmen, den inducirenden Einfluſs berechnet, den der ganze Stab auf eine Drahtwindung ausübt [1]). Dadurch erhält er eine Formel, an welcher er zeigt, daſs, wenn die von Lenz und Jacobi vorausgesetzte Parabel richtig wäre, die Quotienten aus den beobachteten durch die nach jener Parabel berechneten Werthe der Momente von der Mitte an gegen die Enden der Stäbe *kleiner* und *nicht gröſser* werden.

Da nun aber, so schlieſst Hr. W. weiter, die Curve der *beobachteten* Werthe die von Lenz und Jacobi angegebene Parabel schneidet, die Quotienten also von der Mitte bis zum Ende *nicht* kleiner werden, so kann die von Lenz und Jacobi angenommene Parabel nicht der richtige Ausdruck für die magnetische Vertheilung in einem Stabe seyn. Und da ferner ich nach meiner Formel ein Anwachsen der Quotienten beobachte, so kann diese ebenso wenig der wahre Ausdruck seyn.

Hr. W. zieht hier aus der von ihm ausgeführten Rechnung die Schlüsse, welche ihm als die günstigen erscheinen, allein er läſst vor Allem denjenigen aus, durch den er mit allen sonst aufgestellten Behauptungen in Conflict geräth. Nach Hrn. W'.s Ansicht giebt nämlich, wie wir das später noch umständlicher erkennen werden, die Formel Green's den wahren Ausdruck für die Vertheilung des Magnetismus in den Eisenkernen [2]). Nun schneidet aber die von Green aufgestellte Kettenlinie die von Lenz und Jacobi, sowie die von van Rees *beobachtete* Curve ebenfalls, folglich kann nach dem hier gegebenen Beweise die Green'sche

1) Diese Ann. Bd. 117, S. 224.

2) Galvanismus und Elektromag. II, S. 393.

Curve ebenso wenig, wie die von mir aufgestellte, »*für den rationellen Ausdruck der magnetischen Vertheilung gelten.*«

Die Beachtung dieses Umstandes dürfte doch wohl Hr. W. anderer Meinung über die Stichhaltigkeit des hier gelieferten Beweises machen. Und in der That! welche Beweiskraft kann wohl die Anwendung einer Formel auf Magnete von erheblicher Dicke haben, welche für einen Magneten mit den vorn von Neumann angegebenen Eigenschaften aufgestellt ist! Jedermann wird zugeben, dafs die auf jene Annahmen gegründeten Behauptungen für die reellen Fälle keine Geltung haben können, bis nicht nachgewiesen ist, dafs die Neumann'sche Formel auch dann zu verwenden ist, wenn die magnetische Flüssigkeit in den Endflächen *nicht* gleichförmig verbreitet ist, wenn die Seitenflächen *nicht* davon frei sind, und die Grundflächen *nicht* so klein sind gegen die Entfernungen vom Leiter, dafs die Werthe ihrer Elemente als gleich angesehen werden können.

Von allen diesen Bedingungen findet doch in den reellen Fällen keine einzige statt, besonders da Lenz und Jacobi wie van Rees noch speciell angeben, dafs die Inductionsspirale den Magnet eng umschlossen hat.

Der Leser wird mir daher beistimmen, wenn ich aus diesen Gründen die Rechnung des Hrn. W. für nicht stichhaltig, und mithin das von mir aufgestellte empirische Gesetz durch diese Rechnung für nicht widerlegt erkläre, besonders da Hr. W. aufser dem oben angedeutenden Falle mit der Formel Green's auch noch mit seinen Behauptungen in Bezug auf die Formel von Lenz und Jacobi in Widerspruch geräth. Während nämlich gemäfs der eben angestellten Rechnung die Formel jener Physiker ebenso wenig, wie die meinige, richtig seyn kann, sagt Hr. W. in seinem Werke S. 339: »Es stimmen mithin die aus den ersten Beobachtungen nach der einen oder anderen Formel berechneten und die direct beobachteten Werthe gut mit einander überein.« Diese beobachteten Werthe sind nun aber diejenigen, von welchen Hr. W. hier durch mathe-

matische Entwicklung zu beweisen sucht, dafs sie viel kleiner ausfallen müfsten, als diejenigen, welche für dieselben Abscissen den magnetischen Momenten entsprechen.

Es ist hier am Orte gleichzeitig noch der Versuchsmethode von van Rees zu erwähnen, in Bezug auf welche ich, entgegen meinen früheren Andeutungen, den Bemerkungen des Hrn. W. zustimmen mufs, dafs nämlich der bei jedem Versuche durch Abziehen der Inductionsspirale von einem Stahlmagnete entstehende Inductionsstrom dem magnetischen Momente der unter und von beiden Seiten der Spirale wirkenden Theile des Magnets entspricht [1]), so dafs allerdings die Versuche von van Rees auf dasselbe hinauskommen, wie die von Lenz und Jacobi. Es sprechen also auch die Versuche [2]) für eine Curve, wie sie Lenz und Jacobi gefunden haben, so dafs die dabei auftretenden Abweichungen von der Rechnung auf die Unanwendbarkeit der Formel fallen, von der van Rees selbst sagt, dafs er keinesweges dieselbe für den wahren Ausdruck des Gesetzes der Vertheilung des Magnetismus in Stahl- und Elektromagneten halte (siehe hinten IV, 1). Diese Formel ist auch die von Green, in Bezug auf welche ich, wenn ich sagte van Rees habe sie ans Licht gezogen, durchaus nicht habe andeuten wollen, er habe sie den Green'schen Entwicklungen entnommen, sondern er habe sie zuerst auf empirische Untersuchungen angewandt. Es leuchtet diefs besonders daraus ein, dafs van Rees ja auf viel einfachere Weise zu dieser Formel gelangt. —

II. Die Vertheilung des freien Magnetismus auf der Länge eines Magneten.

Unter freiem Magnetismus versteht man den Einflufs eines Magneten auf einen aufserhalb desselben liegenden Punkt. Dieser Einflufs setzt sich zusammen aus der Summe der Wirkungen des freien Magnetismus der einzelnen Molecüle. Die Intensität dieses freien Molecularmagnetismus

1) Pogg. Ann. Bd. 117, S. 221.
2) Pogg. Ann. Bd. 74, S. 217.

ist sowohl nach der Längs-, als nach der Querrichtung des Magnets sehr verschieden grofs und es sind bereits von mehreren Physikern Versuche angestellt, diese Intensität nach den beiden Richtungen hin festzustellen. Coulomb hat die Frage nach der Vertheilung auf der Längsrichtung eines Magnetstabes dadurch zu lösen gesucht, dafs er einem senkrecht gestellten Stabe eine $\frac{1}{2}''$ lange Magnetnadel auf 8''' Entfernung gegenüber stellt und aus der Schwingungszahl derselben auf die Intensität des freien Magnetismus in den entsprechenden Querschnitten des Magnets schliefst, denen die Magnetnadel gegenüber stand.

Da nun diese Methode, auf die wir später noch einmal zurückkommen werden, nur sehr ungenaue Resultate geben kann, weil auf die schwingende Nadel nicht allein der Querschnitt wirkt, in dessen Verlängerung sich die Nadel befindet; so habe ich den freien Magnetismus der einzelnen Querschnitte auf der Länge eines Magnetkernes durch die Anziehung geprüft, welche ein kleiner Anker an den verschiedenen Stellen auf der Seitenfläche des Magnets erfährt, wenn der Anker vom Magnete durch eine Papierdicke getrennt ist.

Das Gesetz, welches ich durch diese Prüfung beobachtet habe, will Hr. Wiedemann aus zwei Gründen nicht gelten lassen.

1. Fürs Erste berechnet er, dafs nach diesem Gesetze der in einem Stabe *erregte* Magnetismus sich nach dem Gesetze einer logarithmischen Linie und nicht, wie ich behauptet habe, dem einer Parabel auf der Länge des Stabes vertheilen müfste. Diese Rechnung stellt Hr. W. so an, dafs er unter der Voraussetzung, der freie Magnetismus sey dem Differentialquotienten des Momentes der Molecüle nach ihrem Abstande von der Mitte des Stabes gleich, die Vertheilung des erregten Magnetismus in einem Faden berechnet, der aus einer Reihe hinter einander liegender Molecüle besteht.

Da ich nun ein anderes Gesetz aufgestellt habe, als für den *erregten* Magnetismus aus dem für den freien Magne-

tismus folgt, so, schliefst Hr. W., mufs einer der von mir aufgestellten Sätze, *oder es müssen beide* falsch seyn Zu diesen Schlüssen halte ich Hrn. W. nicht für berechtigt, selbst wenn man den unerwiesenen Satz in Bezug auf den Differentialquotienten zugiebt. Jene Rechnung bestimmt alsdann die Vertheilung des freien Magnetismus in der Linie, in welcher die Molecüle hinter einander liegen, aber nicht seinen Einflufs auf einen Punkt aufserhalb dieser Linie.

a. Gesetzt der freie Magnetismus wäre wirklich nach dem Gesetze, das Hr. W. annimmt, in einem solchen Faden von Molecülen vertheilt, so könnte eine Magnetnadel, welche an verschiedenen Stellen diesem senkrecht gestellten Faden gegenüber gehalten würde, doch durchaus nicht jenes Gesetz zeigen, weil, wie ich bereits in meiner früheren Entgegnung hervorgehoben habe, nicht ein einzelnes Molecül, sondern sehr viele auf die etwas entfernte Nadel wirken.

b. Ferner würde das Gesetz auch nicht dasselbe bleiben, wenn die Nadel in verschiedenen Entfernungen von dem Stabe an demselben entlang geführt würde. Daraus folgt aber, dafs ein aus sehr vielen solchen Fäden bestehender materieller Stab von nicht verschwindend kleinem Durchmesser ebenso wenig das von Hrn. W. berechnete Gesetz zeigen könne, selbst wenn die Rechnung durchaus richtig wäre, und diese Fäden absolut gleiche magnetische Intensität hätten. Da nun aufserdem diese magnetische Intensität noch sehr variirt, so folgt nach meiner Meinung aus Hrn. W. Rechnung gar nichts für die Beobachtungen, welche man zu dem genannten Zwecke an materiellen Stäben macht, besonders wenn diese Stäbe einen nicht unbedeutenden Durchmesser haben. Hr. W. hat Etwas berechnet, was man nie beobachten kann.

Aus den so eben gemachten Schlüssen folgt nun aber ferner, dafs man überhaupt nicht im Stande ist, den freien Magnetismus eines einzelnen Querschnitts eines Magnets durch ein Experiment festzustellen, weil man nicht im Stande

ist, auf einen aufserhalb des Stabes liegenden Punkt einen einzelnen Querschnitt allein wirken zu lassen. Will man aber nun doch möglichst genau diesen Einflufs kennen lernen, so mufs man ein Mittel anwenden, bei welchem auf einen aufserhalb des Stabes liegenden Punkt möglichst wenige Querschnitte ihre magnetisirende Kraft äufsern können. Nun ist aber gar nicht zu leugnen, dafs diefs in höherem Grade geschieht, wenn man einen kleinen Eisenstab in einem constanten geringen Abstande vom Kerne auf verschiedene Stellen der Seitenfläche eines Magnets aufsetzt und die Anziehung prüft, als wenn man demselben eine Magnetnadel in gröfserer Entfernung gegenüber hält, wie diefs Coulomb gethan hat. Freilich erhält man in dem ersteren Falle nicht direct den freien Magnetismus, sondern die Anziehung, welche durch ihn bewirkt wird. Da aber diese dem Quadrate jenes proportional ist, so giebt die Wurzel der erhaltenen Werthe den an der Stelle nach aufsen wirkenden freien Magnetismus.

2. Dafs aber die Wurzel aus der in genannter Weise erhaltenen Anziehung die Intensität des freien Magnetismus an der Stelle gebe, wo der kleine Stab auf den Magnets aufgesetzt ist, bestreitet nun Hr. W. aus folgendem Grunde.

Wenn man dem einen Pole einer Magnetnadel einen weichen Eisenstab gegenüber legt, so wird bei wachsendem Magnetismus *der Nadel* die Ablenkung in gröfserem Verhältnifs als dem des Quadrates dieses Magnetismus zunehmen, weil sich das angezogene Ende der Nadel um so mehr dem Stabe nähert, je gröfser ihr Magnetismus wird. Da nun, so schliefst Hr. W. weiter, beim Aufsetzen eines Eisenstabes auf die Seitenflächen eines Magnets die Molecularmagnete sich diesem Stabe in um so höherem Grade entgegen drehen, je stärker ihr Magnetismus ist, so mufs deshalb die Anziehung auch in gröfserem Verhältnifs als dem des Quadrates des vorhandenen freien Magnetismus wachsen. Hr. W. hat in Bezug auf das angeführte Beispiel für den Fall vollkommen recht, wenn die Gröfse der angewandten Nadel

gegen die Entfernung vom nächsten Ende des genäherten Eisenstabes nicht vernachlässigt werden kann.

Nun hat aber Weber gezeigt, dafs man die Länge der Nadel einer Tangentenbussole hinsichtlich der Proportionalität der Tangenten ihrer Ablenkung mit dem sie ablenkenden Strome vernachlässigen kann, wenn die Länge der Nadel nur $\frac{1}{6}$ des Ringdurchmessers beträgt. Sicher wird daher der durch die Annäherung des einen Endes einer 1″ langen Nadel an einen etwa 2 Fufs entfernten Stab bewirkte Fehler unmerklich. Giebt man diefs zu, so kann man nicht mehr auf eine Abweichung von dem quadratischen Verhältnifs der Anziehung wegen der Drehung der *Molecularmagnete* schliefsen, wenn der ihnen genäherte Stab noch um eine Papierdicke entfernt bleibt. Besonders scheint mir Hr. W. nicht zu einem solchen Schlusse berechtigt, wenn er die Molecüle so klein annimmt, dafs er die Momente durch den Differentialquotienten auszudrücken sich für berechtigt hält. Sicher ist die Gröfse der Molecüle viel geringer, als alle Gröfsen, welche man beim Experiment für hinreichend klein hält, um die dadurch entstehenden Abweichungen als verschwindend klein ansehen zu können.

Ich kann daher weder die Rechnung des Hrn. W., noch den hier angeführten Einwand gegen die genannte Methode als Beweis gegen die Gültigkeit des von mir gefundenen Gesetzes ansehen.

III. Der Durchmesser der Magnetkerne.

Nachdem Hr. W. die Unhaltbarkeit der von mir aufgestellten Sätze in Bezug auf die Länge der Magnetkerne meist durch Rechnung nachzuweisen gesucht hat, greift er zum Beweise seiner Behauptungen hinsichtlich des Kerndurchmessers zum Experiment und zieht aus demselben später allgemeinere Folgerungen, als zu denen er nach den von ihm selbst ausgesprochenen Grundsätzen berechtigt wäre. Während er nämlich zwei Versuche mit dickeren Stäben angestellt hat, spricht er von dem schnelleren Ansteigen des Magnetismus bei dickeren Stäben. Da aber

Hr. W. für sich keine anderen Grundsätze in Anspruch nehmen darf, als er bei der Beurtheilung meiner Versuche aufstellt, von denen er stets sagt, sie hätten nur innerhalb der Gränzen Geltung, innerhalb deren sie angestellt seyen, so hätte er nach meiner Meinung nur von einem gröfseren Ansteigen bei einem 60^{mm} und 90^{mm} dicken Stabe sprechen müssen, denn diefs sind die beiden Stäbe, welche er prüft.

Lenz und Jacobi waren die ersten, welche über diesen Gegenstand experimentirt haben, und ihre Versuche tragen in so hohem Grade das Gepräge der Zuverlässigkeit, dafs Hr. W. auch nichts dagegen einwendet.

Darauf hat Müller und mit ihm etwa gleichzeitig (1850) Hankel über denselben Gegenstand, aber jeder nach einer anderen Methode, Versuche angestellt, und — beide sind zu demselben Resultat gekommen, welches Müller zuerst aussprach, dafs der Magnetismus den Quadratwurzeln der Kerndurchmesser proportional zunehme [1]).

In Bezug hierauf sagt nun Hr. W.: »Dieser Satz war als ein *rein empirisches* Resultat schon von J. Müller für eine Anzahl von Stäben ausgesprochen worden, welche alle in dieselbe Magnetisirungsspirale eingelegt wurden« [2]).

Warum hier das »Rein empirisch« urgirt wird, werden wir später sehen; hier will ich nur bemerken, dafs Hr. W. nicht Ursache hat, diefs Gesetz das *meinige* zu nennen. Ich habe es mir nicht zugeschrieben, aber ich habe es später nach drei Methoden geprüft und richtig gefunden [3]). Aufser dieser dreifachen, directen, empirischen Prüfung habe ich ferner gezeigt, dafs auch die Versuche von Lenz und Jacobi mit diesem Gesetz übereinstimmen. Ich habe auf die durchaus an den Beobachtungsresultaten dieser Physiker nothwendige Correction für diejenigen Versuche aufmerksam gemacht, bei denen die verschieden dicken Kerne in eine Spirale von gleicher Weite eingelegt werden, und

1) Pogg. Ann. Bd. 90, S. 248.
2) Pogg. Ann. Bd. 117, S. 236.
3) Elektromagnet S. 203.

mufs in dieser Beziehung auf meine erste Entgegnung verweisen (S. 203).

Von dieser Correction sagt nun Hr. W. in seinem Werke, sie sey »*freilich etwas frei,*« weil, wie er jetzt erklärt [1]), man nicht annehmen könne, dafs, wenn bei Spiralweiten von 2″ bis 3″,7 die Abnahme des Magnetismus von 12 : 11 stattfindet, dasselbe Verhältnifs auch bei anderen Weiten auftrete. Wenn Hr. W. diefs zu einer Zeit sagt, wo noch keine anderen Versuche als eben diese von Lenz und Jacobi vorhanden waren, so ist das noch allenfalls erklärlich; wenn er aber den Einwand jetzt wiederholt, nachdem ich gezeigt habe [2]), dafs von $\frac{1}{2}$″ bis 2″ weiten Spiralen hin etwa dasselbe Verhältnifs, wenn nicht gar noch ein weiteres auftritt, so scheint mir das wenig begründet. Jedenfalls aber dürfte es *ganz unbegründet* seyn, wenn Hr. W. deshalb, weil er das aus den Beobachtungen hervorgehende Verhältnifs der Correction nicht zugeben will, *jede Correction unterläfst.*

Ich zweifle nicht, dafs ein jeder Leser mir hierin beistimmen wird, und somit liegen denn für den von mir vertheidigten Satz *aufser meinen Versuchen* noch solche von Lenz und Jacobi, von J. Müller und von Hankel vor, welche ihn als ganz unzweifelhaft herausstellen. Dagegen hat nun Hr. W. Versuche mit 5 Magnetkernen angestellt, deren stärkster etwa 3$\frac{1}{2}$″ Durchmesser hat, wogegen ich früher Versuche mit Kernen bis zu 6″ Durchmesser angestellt habe. Wir wollen die Versuche des Hrn. W. etwas näher betrachten.

Die fünf erhaltenen Werthe sind folgende:

Dicke der Kerne:	10,5^{mm}	20^{mm}	30^{mm}	60^{mm}	90^{mm}
Freier Magnet:	1000	1026	1067	1207	1339

Von diesen Werthen müssen wir in Betracht der sogleich zu besprechenden doch vorhandenen Versuchsfehler die drei ersten als sehr gut mit dem Gesetze übereinstimmend erklären, auch wenn wir nicht einen so gefügigen

1) Pogg. Ann. Bd. 117, S. 236.
2) Pogg. Ann. Bd. 115, S 205

Maafsstab anlegen, wie Hr. W. in dem sogleich unter No. 3 zu besprechenden Falle thut. Es bleiben mithin nur die beiden letzten Werthe übrig, welche gegen alle die nach *vier* ganz verschiedenartigen Versuchsmethoden erhaltenen zahlreichen Beobachtungen [1]) in die Waage fallen sollen. Ein solches Verlangen wäre gerechtfertigt, wenn man zugeben müfste, dafs Hrn. W.'s mit einem Stahlspiegel und Fernrohr gemachten Beobachtungen, viel mehr Zuverlässigkeit böten, als alle bisherigen.

Nun führen aber die hier gegebenen Werthe zu folgenden Schlüssen.

1) Hr. W. hat gezeigt, dafs die magnetischen Momente M der Eisenstäbe schneller anwachsen, als die Intensität I der magnetisirenden Ströme, und sich erst bei stärkeren Strömen einem constanten Verhältnifs nähern [2]). Nun zeigen bei den Versuchen mit den verschieden dicken Stäben die Quotienten $\frac{M}{I}$, welche schneller anwachsen sollen, als die Stromstärke, folgende fünf Reihen [3]):

Dicke der Stäbe				
10,5^{mm}	20^{mm}	30^{mm}	60^{mm}	90^{mm}
1,257	1,725	2,195	3,744	5,392
1,229	1,778	2,233	3,753	5,343
1,277	1,811	2,257	3,797	5,400
1,331	1,790	2,270	3,834	5,461
1,321	1,805	2,306	3,832	5,474
	1,831	2,310	3,833	5,498
			3,874	

Ein Blick auf diese Reihen zeigt, dafs bei denselben keinesweges eine regelmäfsige Zunahme stattfindet, sondern dafs bei denjenigen Stromesintensitäten, von denen Hr. W. sagt, es finde bei ihnen keine schnelle Aenderung mehr statt, die Quotienten nicht allein bald schnell, bald langsam aufsteigen, sondern sogar zuweilen wieder ab- und dann

1) Pogg. Ann. Bd. 90, S. 248
2) Pogg. Ann. Bd. 117, S. 199.
3) Ib. S. 237.

wieder bedeutend ansteigen. Eine diesen Gang der Quotienten darstellende Curve würde also ein Bild von wechselndem Berg und Thal geben. Diese Erscheinungen haben doch wohl in nichts Anderem, als in Versuchfehlern, ihren Grund.

2) Hierzu kommt nun aber ein noch viel wichtigerer Umstand, welcher zeigt, dafs die Versuche des Hrn. W. durchaus nicht mehr Vertrauen verdienen, als, um von den meinigen gar nicht zu reden, die Versuche von Lenz und Jacobi. Hr. W. sagt nämlich zu Anfang seines Aufsatzes: »Will man auf experimentellem Wege allgemeinere quantitative Gesetze finden, so ist der natürliche Weg der, die Bedingungen bei den Versuchen möglichst einfach herzustellen.« Mit diesem Satze bin ich vollkommen einverstanden und habe ihn stets zu befolgen gestrebt. Hr. W. wendet nun bei den hier fraglichen Versuchen Spiralen an, deren Windungszahl variirt. Diefs hat wohl seinen Grund darin, dafs man die Spiralen nicht immer genau gleich gewickelt erhält. Ferner aber wendet Hr. W. auch verschiedene Stromstärken an, so dafs nun die erhaltenen Beobachtungsresultate dividirt werden müssen durch die Stromstärke I, die nach Hrn. W.'s Angaben nicht einmal dem Magnetismus proportional ist, die Windungszahl W und die Wurzel des Durchmessers $\sqrt{d}$. Der Versuch ist nicht leicht complicirter anzustellen. Wenngleich Hr. W. meinen neusten Versuchen über denselben Gegenstand den Vorwurf macht, dafs sie nur bei *einer* Stromstärke angestellt seyen, so mufs ich doch gestehen, dafs es mir lieber gewesen wäre, wenn Hr. W. dieselbe Vorsicht befolgt hätte, weil da die Sache unzweifelhafter ist. Freilich sind die Versuche bei verschiedenen Stromstärken in dem Falle noch überzeugender, wenn sie so angestellt sind, dafs man immer die bei *derselben Stromstärke* erhaltenen Werthe mit einander vergleichen kann.

3) Schliefslich mufs ich noch darauf aufmerksam machen, dafs Hr. W. bei den Urtheilen über diejenigen Versuchsresultate, welche für *seine* Ansicht sprechen, es viel weniger

genau nimmt, als im anderen Falle. In seiner neusten Entgegnung sagt er nämlich: »Aus einer Reihe von Versuchen von Lenz und Jacobi ergiebt sich dagegen, dafs in dem letzteren Falle die Momente **nahezu** *den Durchmessern proportional* zunehmen.«

Diese hier erwähnte Reihe ist aber eben diejenige, an welcher ich die vorher besprochene Correction vorgenommen habe. Da Hr. W. hier dieser Correction gar nicht erwähnt, so scheint es, als ob er der Meinung wäre, dafs eben das Verhältnifs des Magnetismus zum Kerndurchmesser stattfinde, wenn verschieden dicke Kerne in dieselbe Spirale eingeführt werden.

Der Leser beurtheile nun, in welchem Grade die erwähnte Reihe seine Behauptung über dieses Verhältnifs darthut.

d	M	$\frac{M}{d}$
$\frac{1}{3}''$	0,08731	4365
$\frac{1}{2}''$	0,11166	3722
$\frac{2}{3}''$	0,14152	3638
$\frac{5}{6}''$	0,15831	3166
1″	0,17489	2915
$1\frac{1}{2}''$	0,24569	2729
2″	0,30796	2649
$2\frac{1}{2}''$	0,36743	2449
3″	0,44731	2485

In dieser Reihe fallen die Quotienten, welche nach Hrn. W.'s Ausspruch *nahezu* gleich sind, von 44 bis 25 ab!

In Folge der hier gegebenen Andeutungen über Hrn. W.'s Versuche, so wie die von ihm gemachten Schlüsse sehe ich mich zu dem Ausspruche veranlafst, dafs mich ebenso wenig seine Versuche, wie die von ihm gegebenen mathematischen Entwicklungen von der Unhaltbarkeit der von mir aufgestellten oder vertheidigten Sätze haben überzeugen können.

IV. Der Standpunkt des Herrn Wiedemann.

Um seine Erwiderung auf meine Einwände zu motiviren, sagt Hr. W.: »Hr. Dub hat sich mit meinen Ausführungen nicht einverstanden erklärt. Indefs scheint er theils meinen Standpunkt in der betreffenden Frage nicht richtig aufgefafst, theils meine Einwände nicht widerlegt zu haben.«

Ich würde diese Beschuldigung mit Stillschweigen übergehen können, wenn ich nicht genöthigt wäre, auf so manche Versehen und Widersprüche aufmerksam zu machen, welche sich in Bezug auf die von mir aufgestellten Sätze sowohl in dem Werke, wie in der letzten Erwiderung des Hrn W. vorfinden. Aus der Aufzählung derselben wird dem Leser klar werden, wie schwer es ist, den Standpunkt des Hrn. W. in dieser Frage festzustellen.

1. *Green's Formel.* Auf S. 263 des genannten Werkes heifst es: »Für einen dünnen und sehr langen Stab vom Radius a und der Länge 2λ, der an jeder Stelle einer gleichen magnetisirenden Kraft f unterworfen ist, berechnet Green aus der allgemeinen Formel den freien Magnetismus, welcher an jeder, um die Länge x von der Mitte entfernten Stelle der Oberfläche des Stabes von der Länge dx angehäuft ist.«

Darauf folgt die von Green aufgestellte Formel, welche mit der von Biot zusammenfällt, und welche die einfache Gestalt dadurch erhält, dafs Green in der früher entwickelten Gleichung die Gröfsen der Ordnung a^2 ausläfst und dann a (d. h. den Radius des Stabes) als *sehr klein* annimmt. Er sagt: »In Betracht der Kleinheit von a sind die Elemente des letzten Integrals, wo x und x' beinahe gleich sind, sehr grofs gegen die anderen, und deshalb wird der *approximative Werth* des eben gegebenen Ausdrucks usw« [1]).

Green's Formel hat also für den Fall *annäherungsweise* Geltung, dafs gleiche magnetisirende Kraft auf alle Molecüle wirkt, und der Durchmesser der Magnete *sehr klein* ist gegen ihre Länge.

Es leuchtet hiernach ein, dafs die Formel nicht anwend-

1) Crelle's Journal Bd. 47, S. 216.

bar ist, wenn eine dieser Bedingungen oder wohl gar beide nicht erfüllt sind. Dessenungeachtet hat nun Hr. W. die $1\frac{3}{4}$ Zoll dicken Stäbe, welche Lenz und Jacobi untersucht haben, dieser Formel angepafst, und nachdem allen Beobachtungswerthen von Lenz und Jacobi, von van Rees, von mir und Anderen irgend welche grofse Bedeutung abgesprochen ist, sagt er S. 341: »Die Abhängigkeit der temporären Momente verschieden langer und gleich dicker Eisenstäbe, welche ihrer ganzen Länge nach durch gleiche magnetisirende Kräfte erregt sind, würde am richtigsten durch die von Green gegebene Formel dargestellt werden.«

Wenn gleich, nachdem über die Beobachtungsresultate in der oben genannten Weise abgesprochen ist, die genannte Formel *freilich unter anderen Bedingungen* angepriesen wird, gewinnt es da nicht für jeden Unbefangenen das Ansehn, als wolle Hr. W. die Formel mit den Versuchsresultaten in Beziehung bringen? Darauf heifst es ferner S. 344: »Obgleich die von Dub aufgestellten Sätze innerhalb gewisser Gränzen sich den Beobachtungsresultaten ziemlich gut anschliefsen, so dürften dieselben doch kaum an Stelle von Green's Formeln gesetzt werden.« Mir ist es aber nie eingefallen, meine Sätze an die Stelle der genannten Formeln zu setzen! —

Seite 352 wird die Formel als unbedingt für die Stahlmagnete geeignet erklärt, und als Autorität van Rees angeführt, welcher dieselbe durch seine Versuche bestätigt habe. Nun sagt aber van Rees eben am Schlusse der Untersuchung in Bezug auf diese Formel [1]): »Ich folgere daraus (nämlich aus den Abweichungen zwischen den Beobachtungen und den berechneten Werthen), dafs, obwohl die Kettenlinie bei Magneten, die wenigstens funfzig mal länger als dick sind, *eine in den meisten Fällen genügende Annäherung liefert*, die wahre Intensitätscurve aber, oder mit anderen Worten, das Gesetz der Vertheilung des Magnetismus im Stahl- und Elektromagneten *noch zu finden sey.*«

1) Pogg. Ann. Bd. 47, S. 222.

Auf Seite 380 seines Werkes sagt dann Hr. W.: »Während somit die Tragkraft für Systeme gerader Stäbe, die an allen Theilen gleichen magnetisirenden Kräften ausgesetzt sind, theoretisch bestimmt werden kann, hat Dub auch aus den mitgetheilten empirischen und praktischen Sätzen, *welche er an Stelle der weniger elementaren theoretisch abgeleiteten Sätze setzt*, eine Reihe von eben solchen Sätzen für die Tragkraft und Anziehung der geraden Stäbe entwickelt und durch Versuche zu bestätigen versucht.«

Hier wird die Behauptung wiederholt, ich hätte an Stelle der Green'schen Formel andere Sätze aufgestellt, während doch in demselben Satze gesagt wird, dafs jene Formel nur für Stäbe gilt, die an allen Theilen gleichen magnetisirenden Kräften ausgesetzt sind. Ausgelassen ist der Umstand, dafs die Stäbe aufserdem sehr dünn seyn müssen, wenn auf sie die fragliche Formel Anwendung finden soll.

Während jedoch Hr. W. bis hierher immer noch die Bedingung der gleichen Magnetisirung aller Theile hervorhebt, spricht er es auf Seite 393 unbedingt aus, dafs die Formel Green's *Alles* umfasse. Er sagt: »Auch dieser von Dub ausgesprochene Satz möchte eine recht bequeme, praktische Darstellung der Versuchsresultate innerhalb gewisser Gränzen liefern, nicht aber der wahre theoretische Ausdruck der Vertheilung der freien Magnetismen seyn. *Der letztere möchte doch wohl durch die von Biot aufgestellte, durch Green auf theoretischem Wege abgeleitete und indirect durch die Versuche von Lenz und Rees über die Momente der einzelnen Theile der Stäbe bestätigte Formel der Kettenlinie gegeben seyn.*«

Nach diesen Auslassungen, besonders aber nach dem letzten Satze, wird gewifs der Leser meiner Meinung beistimmen, dafs Hr. W. Green's Formel auf die vorhandenen Beobachtungen an Stäben von erheblichem Radius angewandt wissen wolle. Hr. W. ist aber anderer Meinung, er sagt in seinem Ultimatum: »Nach der Darstellung des Hrn. Dub kann es den *Anschein* haben, als ob ich ohne

Weiteres seine Versuche, so wie die von **Lenz** und **Jacobi** und Anderen mit obigen Formeln in *Beziehung bringen* wollte. Ich habe aber im Gegentheil mehrfach darauf aufmerksam gemacht, dafs erstere unter complicirteren Bedingungen angestellt worden sind, als diejenigen sind, welche jenen Formeln zu Grunde liegen.«

Dafs nun Hr. W. neben den früheren Anführungen auch das Letztere gesagt hat, das ist eben der Grund, weshalb ich kein Urtheil über den Standpunht des Hrn. W. fällen, sondern diefs dem Leser überlassen will.

2. *Annäherung an Green's Formel.* Obschon nun aber Hr. W. diese Klage über meine ungeeignete Darstellung ausspricht, so sagt er doch wieder in derselben Entgegnung S. 222: »Die der **Green**'schen Formel zu Grunde liegende Bedingung (nämlich gleiche magnetisirende Kraft auf alle Theile wirkend) ist bei den Versuchen von **Lenz** in der That *nicht ganz* erfüllt, da zwar in einem längeren Stück in der Mitte der Stäbe die magnetische Scheidungskraft sich so wenig ändert, dafs wir die Aenderung vernachlässigen können, an ihren Enden aber eine schnelle Abnahme derselben eintritt. Je länger die Stäbe sind, desto länger ist im Verhältnifs zu ihrer Länge das erste Stück, desto mehr nähert sich das Verhältnifs den bei der **Green**'schen Formel gemachten Voraussetzungen. Es scheint also ganz sachgemäfs, unter Berücksichtigung der Abnahme der Scheidungskraft an den Enden der Stäbe die Versuche zur Bestätigung der theoretischen Formel zu verwenden.«

Also die Formel, welche für *sehr dünne* Stäbe *annäherungsweise* gilt, soll für $1\frac{3}{4}$ Zoll dicke Stäbe verwendet und durch sie bestätigt werden! Kann aber bei irgend welchen Stäben, die überhaupt je zu solchen Versuchen angewandt sind, die Bedingung der gleichen magnetisirenden Kraft nur als im Entferntesten vorhanden gedacht werden? Hierüber giebt uns Hrn. W.'s Werk S. 274 Aufschlufs. Er sagt daselbst: »Legt man daher Körper von wesentlich linearen Dimensionen in die Mitte einer Spirale ein, die

wenigstens 40 mal länger ist als die Stäbe, und deren Durchmesser gegen den der Stäbe *bedeutend* ist, so ist die Kraft, mit der die in den einzelnen Molecülen enthaltenen magnetischen Fluida von einander geschieden werden, an allen Theilen der Stäbe *nahezu* gleich.« Hieraus leuchtet ein, in wie weit die Verwendung der Green'schen Formel für die bisher untersuchten Fälle sachgemäfs ist. H. W. läfst aufserdem bei dieser Betrachtung ganz aufser Acht, dafs die an den Enden stattfindende Abnahme des Magnetismus auch auf die mittleren Theile von erheblichem Einflufs ist, dafs also aus diesem Grunde bei dieser Art der Bewicklung auch selbst in der Mitte nicht die Erscheinungen so auftreten können, wie wenn gleiche magnetisirende Kraft auf alle Theile wirkt.

3. *Die Stahlmagnete.* Als ganz unzweifelhaft stellt nun aber Hr. W. die Anwendung der beliebten Formel für Stahlmagnete dar und sagt darüber in seiner Entgegnung (S. 219), ich hätte meine Sätze auch auf die Vertheilung des freien Magnetismus auf der Länge eines zur Sättigung magnetisirten Stahlstabes übertragen, *welche durch die Green'sche Formel darzustellen ist.* Leider kann ich auch diefs nicht zugeben, sondern Hr. W. befindet sich auch hier noch in mancher Hinsicht auf unsicherem Boden, weil die allgemeinen Prinzipien auf die Hr. W. immer zurückkommt, für den vorliegenden Fall in so hohem Maafse Beschränkungen erleiden, dafs für ihre Geltung nicht mehr viel übrig bleibt.

Fürs Erste habe ich nie ein Wort von einem zur Sättigung magnetisirten Stahlstab gesagt. Zweitens wird bei einem zur Sättigung magnetisirten Stabe auch nur *angenommen,* die magnetisirende Kraft sey gleichmäfsig vertheilt, wie Hr. W. (S. 352) selbst sagt. Drittens pafst die Formel bei Rees Versuchen nicht besser, als bei denen von Lenz und Jacobi, weshalb jener Experimentator sie ja selbst *nicht für den wahren Ausdruck* anerkannt. Viertens habe ich meinen Satz nicht auf die Stahlmagnete *übertragen,* sondern ich habe, wie van Rees, dasselbe Gesetz an einem

Stahlmagnet, wie an den Elektromagnet, durch das Experiment gefunden. Fünftens, wenn wirklich die magnetisirende Kraft gleichmäfsig vertheilt wäre, so würde die Formel doch noch keine Anwendung finden, weil ein Parallelopipedum oder ein Cylinder von erheblicher Dicke nicht ein *sehr dünner* Stab genannt werden kann.

4. *Coulomb's Versuch*. In Bezug auf den Versuch, welcher zur Prüfung des freien Magnetismus von Coulomb in der Weise angestellt wird, dafs er eine $\frac{1}{2}$ Zoll lange Nadel einem senkrecht gestellten magnetischen Draht gegenüber in verschiedenen Höhen schwingen läfst, hatte ich eingewandt, dafs dieser Versuch sehr unbefriedigende Resultate geben *müsse*. Nun giebt Hr. W. in seiner Entgegnung (S. 227) zu, dafs die Versuche von Coulomb freilich *nicht ganz genau* seyen, aber, sagt er, sie gäben doch *wenigstens annähernde* Werthe. Hierdurch geräth aber Hr. W. wieder in mehrere Widersprüche. Aufser diesem Umstande, dafs auf die Nadel auch die ziemlich weit entfernten Theile des Stabes wirken müssen, welcher schon an sich ganz unbefriedigende Werthe erzeugen mufs, beweist Hr. W. in seinem Werke (S. 393) noch, dafs die Werthe auch aus demselben Grunde nicht dem freien Magnetismus proportional ausfallen konnten, aus welchem meine Versuche über denselben Gegenstand mittelst Anziehung nicht das Quadrat des freien Magnetismus ergeben könnten (siehe vorn ad II, 3). Hr. W. sagt: »So wird die Anziehung nicht dem Quadrat des freien Magnetismus entsprechen, sondern verhältnifsmäfsig stärker seyn. Deshalb findet auch Dub, wenn er die von Coulomb beobachteten freien Magnetismen der Stahlstäbe seinen aus der Anziehung abgeleiteten Sätzen anzupassen versucht, dieselben an den Enden der Stäbe zu klein, und man braucht darum die Genauigkeit der Versuche von Coulomb noch nicht zu bezweifeln.«

a) Während ich hier einen Verweis erhalte, dafs ich die Genauigkeit der Versuche bezweifle, erkennt Hr. W. jetzt auch deren Ungenauigkeit an, er sagt die Versuche seyen »*nicht ganz genau*! Diefs ist jedoch Nebensache!

b) Aber nun bin ich ferner der Meinung, dafs meine Versuche gar nicht aus demselben Grunde ungenau sind, aus dem Coulombs Versuche ungenau seyn müssen. Wenn ich eine Nadel von $\frac{1}{2}$ Zoll Länge dicht neben den Magnet halte, so ist das, behaupte ich, etwas Anderes, als wenn durch das Nähern eines Eisenstabes *die Molecularmagnete in Drehung gebracht werden.* Wäre die Nadel verhältnifsmäfsig so weit vom Stabe entfernt, wie die Molecularmagnete von dem Eisenstabe, wenn ein Blatt Papier dazwischen ist, *so würden Coulombs Versuche auch nicht aus diesem Grunde mangelhaft werden.* Da diefs nicht der Fall ist, so sind sie aus den beiden von Hrn. W. selbst genannten Gründen ganz ohne Beweiskraft, weil sie *sehr ungenau* seyn müssen.

c) Durch das Zugeben der Ungenauigkeit der Coulombschen Versuche geräth Hr. W. andererseits auch in Widerspruch mit der Green'schen Formel; denn in seinem Werk S. 351 pafst er die Formel Coulombs Versuchen an, und sagt: *»Bis auf das Ende des Stabes stimmen hier die berechneten und beobachteten Werthe sehr gut mit einander überein.«*

Freilich ist das nun auch wieder nicht richtig, denn in der Mitte des Stabes giebt der Versuch 6 und die Rechnung 3,55; aber wie ich schon früher bemerkt, mit den für ihn sprechenden Resultaten nimmt Hr. W. es nicht so genau, wie mit den meinigen. Green's Formel pafst nach seiner Darstellung für alle Versuche, mögen sie genau oder ungenau seyn! —

Ueber diese Strenge, mit der Hr. W. meine Versuche behandelt, will ich mich aber gar nicht beklagen, ich will nur schliefslich noch bemerken, dafs Hr. W. bei der Beurtheilung meiner Versuche sogar den Sprachgebrauch der Worte umändert, um dann hinter einer scheinbar milden Beurtheilung einen harten Vorwurf zu verbergen. Während nämlich Hr. W. stets sagt, die von mir aufgestellten Sätze seyen nur empirische, womit ich ganz zufrieden bin, wenn sie nur besser mit den Versuchen übereinstimmen

als die theoretischen Entwicklungen, giebt er plötzlich auf S. 228 seiner Entgegnung darüber Aufschlufs, was er unter diesem Ausdrucke *empirisch* versteht. Er sagt nämlich: »Die Versuche haben somit doch nicht völlige Beweiskraft für den Satz 2) des Hrn. Dub. Da derselbe aufserdem mit Satz 1) in Widerspruch steht, so können wir (das ist Hr. W.!) auch ihn nur als einen empirischen ansehen.« Man sieht also, dafs für Hrn. W. ein empirischer Ausdruck ein solcher ist, der einerseits nicht durch Versuche bewiesen und andererseits mit anderen Sätzen im Widerspruch ist! —

5. *Der Satz von Thomson.* Der Satz von Thomson, »dafs *ähnliche* Stangen von verschiedenen Dimensionen, auf ähnliche Weise mit Drahtgewinden umwickelt, deren Längen den Quadraten ihrer linearen Dimensionen proportional sind, von gleichen Strömen durchflossen, eine gleiche Kraft auf ähnlich liegende Punkte hervorbringen«; war früher von mir so aufgefafst worden, dafs ähnlich liegende Punkte *in dem Stabe selbst* gemeint seyen. Hr. W. macht nun darauf aufmerksam, dafs ähnlich liegende Punkte aufserhalb des Stabes gemeint seyen, und in diesem Sinne ist allerdings der Satz mit meinen Untersuchungen durchaus in Uebereinstimmung.

Da jedoch dieser Satz nur ein specieller Fall der von mir vertheidigten Sätze in Bezug auf die Dimensionen des Magnetkernes ist, so brauchen diese Sätze noch durchaus nicht wahr zu seyn, auch wenn der Satz von Thomson richtig ist. Hr. W. sagt nun am Schlusse seiner Entgegnung (S. 240): »der einzige Satz, welcher bei der ungleich starken Einwirkung elektromagnetischer Kräfte auf die einzelnen Theile beliebig gestalteter Eisenstäbe *a priori* eine *allgemeine rationelle* Gültigkeit bewahrt, ist bisher der von Thomson aufgestellte.«

Nach den von mir behaupteten Sätzen erhält ein Magnet, dessen Kern die $n$fache Länge und Dicke eines anderen hat und dessen Spirale von n^2facher Länge ist, so dafs sie eine $n$fache Windungszahl besitzt, den n^2fachen

Magnetismus des anderen. Er wird also auf einen *n* mal so weit entfernten Punkt dieselbe Kraft äufsern, wie der ursprüngliche Magnet.

Da nun Hr. W. die eben genannten Sätze nicht zugiebt, sondern behauptet der Magnetismus nehme in gröfserem Verhältnifs, als die Wurzeln der Kerndurchmesser, und in geringerem Verhältnifs, als die Wurzeln der Längen zu; so ist zwar nach diesen seinen Behauptungen der Thomson'sche Satz möglich, aber Hr. W. ist nicht berechtigt, die Richtigkeit desselben eher auszusprechen, als er nachgewiesen hat, was, wie er meint, *a priori* möglich wäre, dafs gerade eine solche Zunahme hinsichtlich der Kerndimensionen stattfände, wie sie der Thomson'sche Satz erfordert. Diese Zunahme müfste allerdings durch eine complicirte Formel, sowohl in Bezug auf die Dimensionen des Magnetkernes, wie in Bezug auf die Wirkung der Spirale ausgedrückt werden, da ja nach Hrn. W. die Wirkung der Spirale analog der des Stromes nicht der Zahl der Windungen proportional seyn kann. Da nun aber nach den von ihm angestellten experimentellen Untersuchungen in Bezug auf Stromstärke und Magnetdicke Hr. W. absolut aufser Stande ist, den erforderlichen Nachweis, am allerwenigsten *a priori*, zu führen, so ist natürlich die von ihm ausgesprochene Behauptung hinsichtlich des Thomson'schen Satzes unbegründet. Hr. W. kann nach Zurückweisen meiner Sätze gar nicht über diesen Satz urtheilen.

6. *Die Mängel des weichen Eisens.* Auf Seite 341 seines Werkes sagt Hr. W.: »Ueberhaupt dürfte allen bisher angeführten Beobachtungswerthen keine so grofse Bedeutung beigelegt werden, da die Beschaffenheit des Eisens der Stäbe auf dieselben vom gröfsten Einflusse ist. Selbst wenn man aus demselben Stabe von weichem Rundeisen verschiedene Stücke schneidet, zeigen sie bei gleicher Behandlung zuweilen schon ein abweichendes Verhalten.«

Vor Allem mufs ich bemerken, dafs unter den »bisher angeführten Beobachtungswerthen« fast *alle Untersuchungen* verstanden sind, welche man überhaupt bisher angestellt

hat, so dafs Jemand, der nicht mit Elektromagneten experimentirt hat, nach dieser Aeufserung glauben könnte, es wäre unmöglich, irgend welche zuverlässige Untersuchungen auf diesem Felde anzustellen, und man müsse sich mit der aus den allgemeinen Principien entwickelten Formel begnügen, obgleich sie für ganz andere Fälle gilt, als überhaupt je zur Anwendung kommen.

Dafs aber Hr. W. nicht dieser Meinung ist, geht daraus hervor, dafs er selbst mit diesem unzuverlässigen Eisen experimentirt und aus seinen Beobachtungen ganz definitive Schlüsse zieht. Da man aber nicht annehmen kann, er sey der Meinung, nur *seine* Versuche geben zuverlässige Resultate, so bleibt man über seine Ansicht in dieser Beziehung im Zweifel. Die Beschaffenheit des Eisens macht die Zuverlässigkeit der Versuchsresultate keineswegs in hohem Grade zweifelhaft, wenn man nur nicht einzelne Versuche anstellt, *nicht probirt*, sondern systematisch verfährt. Man entdeckt in diesem Falle sehr bald einen Stab, der ein abweichendes Verhalten hat und überzeugt sich durch Vertauschung desselben mit einem anderen leicht, ob die beobachtete Abweichung in der Beschaffenheit des Eisens, oder in etwas Anderem beruhe.

Da es bisher nur gelungen ist für solche Fälle den magnetisirenden Einflufs des Kernes aus den feststehenden Principien in Bezug auf den Magnetismus zu berechnen, in denen die magnetisirende Kraft auf alle Theile des Kernes gleich stark wirkt, und die Form der Kerne ellipsoïdisch oder ein Cylinder von verschwindend kleinem Durchmesser ist, da also die in der Praxis vorkommenden Verhältnisse nicht im Entferntesten mit den berechneten zusammenfallen; so sind wir für diese praktischen Fälle nur auf das Experiment angewiesen, welches uns befähigt durch eine grofse Zahl von Versuchen den Gang der Erscheinungen möglichst genau festzustellen und durch Anwendung verschiedener Methoden zu bestätigen.

Der Leser wird es daher mit mir unzulässig finden, wenn man über die auf diesem Wege gefundenen Gesetze in der

Weise aburtheilt, dafs man aus dem Vergleiche der für ganz abstrakte Fälle festgestellten Formeln mit den empirischen Gesetzen und aus den dabei sich herausstellenden Widersprüchen auf die Unhaltbarkeit der beobachteten Gesetze Schlüsse zieht.

Ich schliefse diese Mittheilungen mit dem Bemerken, dafs ich mir die Veröffentlichung einiger Experimentaluntersuchungen in Bezug auf den magnetisirenden Einflufs ellipsoïdischer Magnetkerne und die Lage der sogenannten Magnetpole vorbehalte.

Berlin, im Januar 1863.

III. *Die Verbrennungsproducte der Schiefswolle und des Schiefspulvers erzeugt unter Umständen, welche analog jenen der Praxis sind;* *von Ludwig von Károlyi.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus den Sitzungsberichten der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften zu Wien.)

Die nach der Methode des Hrn. General-Major Freiherrn von Lenk in Hirtenberg nächst Wiener Neustadt fabrikmäfsig erzeugte Schiefswolle ist auf Grundlage vorangegangener Versuche nicht nur seit mehren Jahren in der K. K. Genie-Gruppe als Sprengpräparat eingeführt, sondern trotz des Umstandes, dafs ihrer Anwendungen zu Geschützladungen noch Schwierigkeiten entgegentreten, wird sie auch von der K. K. Artillerie zu Füllung der Hohlprojectile gebraucht.

Namentlich die erstere Verwendungsart veranlafste das K. K. Genie-Comité, dem ich seit zwei Jahren zugetheilt zu seyn die Ehre habe, unausgesetzt Arbeiten im Gange zu erhalten, welche geeignet sind ein erhöhtes Einsehen in das chemische Verhalten dieses Stoffes zu gewinnen. Unter

diese Arbeiten fällt auch das Bestreben die Verbrennungsproducte der in Hirtenberg erzeugten Schiefswolle kennen zu lernen, und es erschien im Laufe der Untersuchung gerathen das von mir hierbei befolgte Verfahren auch auf das Schiefspulver anzuwenden.

I. Analyse der Verbrennungsproducte der Schiefswolle.

Das rasche Abbrennen der Schiefswolle und die damit verbundene brisante Wirkung verhinderte mich zur Erzeugung ihrer Verbrennungsproducte Prof. Bunsen's vortreffliche Methode [1]), die er zum Verbrennen des Schiefspulvers behufs der Analyse der Verbrennungsproducte ersann, zu verwenden. Ich mufste vielmehr daran denken die Verbrennung im luftleeren Raume vorzunehmen und habe zu diesem Ende ein Eudiometer von nahezu 1 Meter Länge verwendet, welches zum Unterschiede von den gewöhnlichen Eudiometern am oberen Ende, statt mit zwei Platindrähten versehen zu seyn, von einem ganzen sehr dünnen Platindraht durchzogen war. An diesem Draht wurden ungefähr 15 bis 20 Milligramme Schiefswolle befestigt, das Rohr mit Quecksilber gefüllt, die Luft möglichst gut daraus entfernt und durch Aufstellen in der Quecksilberwanne Torricelli's Leere erzeugt. Mit Hülfe einer galvanischen Batterie konnte der Draht zum Glühen, somit die Schiefswolle zur Explosion gebracht werden, worauf alle eudiometrischen Operationen in dem Rohre wie folgt ausgeführt wurden, nachdem ein Vorversuch ergeben hatte, dafs das auf diese Weise erzeugte Gas aus Stickstoff, Stickoxydgas, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Grubengas und Wasserdampf bestand.

	Vol.	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 1m
Anfangsvolumen	374,53	0,1156	12°	42,37
Im Dampfapparat	415,83	0,1768	95	54,56
Nach Absorption des NO_2	361,80	0,1078	11,2	37,47
Nach Absorption der CO_2	328,06	0,0850	10,5	26,85
Nach Zusatz von Luft	481,25	0,2372	12,3	109,26

1) Diese Ann. Bd. 102, S. 325.

	Vol.	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 1m
Nach Zusatz von Sauerstoff	497,56	0,2510	12,5	119,41
Nach der Explosion	466,21	0,2212	11,2	99,07
Nach Absorption der CO_2	430,57	0,1855	10,4	76,97
Nach Zusatz von H	477,25	0,2301	11,7	105,29
Nach der Explosion	443,38	0,1983	12,6	84,08

Aus den Absorptionen ergiebt sich der Gehalt an NO_2 und CO_2, aus der Volumsvermehrung im Dampfapparat der Gehalt an Wasser; aus dem Volumen 76,97, welches nach Entfernung der aus den brennbaren Gasen entstandenen Kohlensäure zurückbleibt, erhält man nach Abzug des unverbrannten Sauerstoffes und des mit der atmosphärischen Luft zugesetzten Stickstoffes, die Menge des Stickstoffs im Gase, während die brennbaren Gase nach den Formeln aus Bunsen's gasometrischen Methoden

$$\text{Kohlenoxyd} = P_1 - \frac{2P_2 - P}{3}, \quad \text{Grubengas} = \frac{2P_2 - P}{3}$$

$$\text{Wasserstoff} = P - P_1$$

berechnet werden, in welchen P die Menge der brennbaren Gase, P_1 die während der Verbrennung erzeugte Kohlensäure, P_2 den zur Verbrennung verbrauchten Sauerstoff bedeuten.

Auf 100 gerechnet, enthält daher das Schiefswollgas:

	dem Volumen nach	dem Gewichte nach
Kohlenoxyd	28,55	28,92
Kohlensäure	19,11	30,43
Grubengas	11,17	6,47
Stickoxydgas	8,83	9,59
Stickstoff	8,56	8,71
Kohlenstoff	1,85	1,60
Wasserdampf	21,93	14,28
	100,00	100,00

Die zur Analyse verwendete Schiefswolle hatte die durchschnittliche Zusammensetzung $C_{24}H_{17}N_5O_{38}$, woraus sich

nach Abzug der Resultate der Gasanalyse der ausgeschiedene und hier hinzugerechnete Kohlenstoff ergiebt.

Diese einfache und scheinbar tadellose Methode hat mir nun wiederholt gezeigt, dafs bei Anwendung eines etwas gröfseren Quantums Schiefswolle unter sonst gleichen Umständen, wenn also verhältnifsmäfsig ein gröfserer Druck der Verbrennung entgegengesetzt wird, das Mengenverhältnifs der Verbrennungsproducte sich ändert, und zwar vermindert sich hierbei das Quantum Stickoxydgas in dem Maafse als sich der Druck vermehrt. Es scheint somit die Desoxydation der Stickstoffverbindung während der Verbrennung um so vollständiger vor sich zu gehen, je gröfser die Arbeit ist, welche die Schiefswolle während ihrer Verbrennung zu verrichten hat.

Dieser Umstand führte mich auf den Gedanken der Schiefswolle während der Verbrennung einen bestimmten und zwar so geregelten Widerstand entgegen zu setzen, dafs er gerade in dem Momente weicht, wo die ihn beseitigende Schiefswolle vollständig abgebrannt ist, welche Bedingung mich zu dem Versuche veranlafste in einer luftleer gepumpten 60pfündigen Bombe ein mit Schiefswolle gefülltes Gefäfs, welches den nöthigen Widerstand bietet, mittelst galvanischer Zündung zum Sprengen zu bringen.

Die detaillirte Ausführung dieses Apparates ist aus Fig. 6 Taf. VII zu ersehen. In das Bohrloch der Bombe läfst sich ein starker eiserner Kopf *a* einschrauben, welcher mit Hülfe guter Belederung *e* das luftdichte Verschliefsen der Bombe gestattet. Dieser Schraubenkopf ist bei *b* mit einem kurzen durch einen Hahn verschliefsbaren Rohre versehen, durch welchen das erzeugte Vacuum während der ferneren Operation erhalten wird. Bei *d'* geht ein Kupferdraht mittelst Guttapercha gut isolirt durch den Kopf; bei *d* befindet sich ein kleiner Haken; an diesem, wie an dem isolirten Kupferdraht werden die mit Schiefswolle geladenen und zum Zersprengen bestimmten Gefäfse mittelst isolirter Drähte angehängt, welche wie die Figur zeigt die Entzündung der Ladung gestatten. Bei dem Versuche wird die

Bombe luftleer gepumpt, der Hahn verschlossen und durch den Strom einer kleinen Smee'schen Batterie von 6 Elementen der in das Schiefswollgefäfs eingesetzte Platindraht zum Glühen gebracht und derart das Gefäfs gesprengt. Es ist leicht einzusehen, dafs man es auf diese Art sowohl in der Macht hat, die Schiefswolle unter verschiedenen Widerständen zu verbrennen als auch die entstehenden Schiefswollgase frei von atmosphärischer Luft zu erhalten.

Die Widerstandsfähigkeit der Sprenggefäfse mufs richtig getroffen seyn und ihr Rauminhalt mufs derart gewählt werden, dafs das nach der Explosion entstandene Gas in der Bombe eine halbe Atmosphäre Ueberdruck besitzt um nachmals behufs der weiteren Untersuchung in die Mefsgefäfse überfüllt werden zu können.

Die bei meiner Arbeit verwendeten Explosionsgefäfse, welche nach Angabe des sel. Oberstlieutenant B^r. Ebner verfertigt wurden, waren gufseiserne an dem einen Ende verschlossene Hohlcylinder, welche an ihrem anderen Ende durch einen Kopf luftdicht verschlossen werden konnten, in welchem die Vorrichtuug zur galvanischen Zündung angebracht war. Zu diesem Zweck ist der Kopf mit einer Aushöhlung versehen, in welcher ein dünner Platindraht, einerseits an dem directen, anderseits an dem isolirt durch den Kopf gehenden Kupferdraht befestigt wird. Die Kupferdrähte sind aufserhalb des Deckels zu Oesen umgebogen, welche wie schon erwähnt zur Befestigung des Cylinders an dem oberen Theile des Bombenverschlusses beziehungsweise zur galvanischen Stromleitung dienen.

Das Gewicht der Schiefswolle deren Verbrennungsgase die luftleere Bombe von 5216^{cc} Inhalt wie oben angedeutet mit einer hinreichenden Spannung erfüllen sollen, habe ich empirisch bestimmt und zu 10 Grammen gefunden. Da 10 Grammen Wolle etwas comprimirt, einen Raum von 10,5 Centimeter Länge und 2 Centimeter Durchmesser einnehmen, so waren hiermit die inneren Abmessungen der Cylinder bestimmt. Die Wanddicke der Cylinder ergab sich ebenfalls durch empirische Versuche, aus welchen folgte,

dafs gerade bei 8mm Wanddicke die Cylinder ohne Feuererscheinung zersprangen, also der gemachten Bedingung gemäfs auch die Schiefswolle in dem Moment angebrannt war, wo der Cylinder zersprang. Eines eigenthümlichen Umstandes mufs ich ich bei dieser Gelegenheit erwähnen, der mir bei Bestimmung der Wanddicke der Cylinder auffiel und der zur Charakteristik der Schiefswolle beitragen dürfte. Ich habe nämlich zur genannten Untersuchung der Reihe nach Cylinder von 4mm, 6mm und 8mm Wanddicke mit Schiefswolle gefüllt und in einer Grube gesprengt. Obgleich die Cylinder von 4mm und 6mm verhältnifsmäfsig eine gröfsere Schiefswoll-Ladung enthielten, waren deren Sprengstücke doch bedeutend gröfser als jene der Cylinder von 8mm Wandstärke. Erstere wurden oft nur der Länge nach gespalten, ihr Deckel und Boden blieb unversehrt, während die Sprengstücke der Cylinder von 8mm Wanddicke kaum gröfser waren als Haselnüsse.

Statt der eben beschriebenen Sprenggefäfse könnte man ebenso gut und vielleicht entsprechender den chemischen Laboratorien solche aus Glas herstellen. Man nimmt sehr starkwändige Glasröhren und kittet an beiden Enden luftdicht Korke ein, nachdem man einen derselben mit der galvanischen Zuleitung und dem Platindrähtchen versehen hat. Die Länge der Gefäfse und deren Wanddicke kann sodann der Gasmenge und dem gewünschten Widerstand entsprechend geregelt werden.

Die qualitative Analyse der unter den oben beschriebenen Umständen erhaltenen Verbrennungsproducte der Schiefswolle ergab: Kohlenoxyd, Kohlensäure, Stickstoff, Wasserstoff, Grubengas und eine Spur einer schwefelhaltigen Gasart (wahrscheinlich eine Schwefelkohlenstoffverbindung), welche ihrer geringen Menge wegen der Analyse entging und nur durch den Geruch wahrgenommen werden konnte. Diese rührt vermuthlich von der der Schiefswolle anhaftenden Spur von Schwefelsäure her, welche als solche entweder dem Auswaschen entging oder durch das nach-

malige Auslaugen in Pottasche als schwefelsaures Salz zurückblieb.

Die quantitative Gasanalyse wurde nach dem folgenden Absorptions- und Verbrennungs-Analysen-Schema vorgenommen:

Absorptions-Analyse.

	Vol.	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 1m Dr.
Anfangsvolumen	114,78	0,6242	19,1	66,94
Nach Absorption der CO_2	84,88	0,6048	20,2	47,81

Verbrennungs-Analyse

	Vol.	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 1m Dr.
Anfangsvolumen	159,38	0,3144	19,8	46,72
Nach Zusatz von Luft	238,48	0,4108	19,4	87,75
Nach Zusatz von Sauerstoff	293,77	0,4436	18,7	121,98
Nach der Explosion	248,16	0,3954	19,1	91,71
Nach Absorpt. d. Kohlensäure	181,12	0,3504	19,5	59,19
Nach Zusatz von Wasserstoff	251,65	0,4344	21,6	101,32
Nach der Explosion	174,85	0,3389	20,4	55,15

Die Menge der Kohlensäure ergiebt sich aus der Absorptions-Analyse = 19,13. Der Stickstoff, auf bekannte Weise gefunden, beträgt 11,37 Vol. Die brennbaren Gase bestimmen sich aus den bereits bei der Analyse in der Torricelli'schen Leere erwähnten Formeln zu Kohlenoxyd $= P_1 - \frac{2P_2 - P}{3} = 26{,}01$, Grubengas $= \frac{2P_2 - P}{3} = 6{,}51$, Wasserstoff $= P - P_1 = 2{,}83$, wobei $P = 35{,}35$, $P_1 = 32{,}52$, $P_2 = 27{,}44$. Die bei der Untersuchung verwendete Schiefswolle entsprach der Formel $C_{24}\ H_{17}\ N_5\ O_{38}$, wonach sowohl das directe nicht durch den Versuch zu bestimmende Wasser, als auch die abgeschiedene Kohle zu finden sind.

Es besteht sonach der Schiefswollgas-Complex aus:

	dem Volumen	dem Gewichte nach
Kohlenoxyd	28,95^{cc}	29,97^{gr}
Kohlensäure	20,82	33,86
Grubengas	7,24	4,28
Wasserstoff	3,16	0 24
Stickstoff	12,67	13,16
Kohlenstoff	1,82	1,62
Wasserdampf	25,34	16,87
	100,00	100,00

Wie oben erwähnt wurden die Sprenggefäfse mit 10 Grammen Schiefswolle gefüllt, welche einer genauen Messung zu Folge ein Gasquantum von 5740^{cc} bei 0° und 1^{m} Druck lieferten. Der Inhalt der Bombe ist nämlich bei 16° und 0,7382^{m} Druck 5292^{cc}; die bis zu diesem Druck ausströmende Gasmenge betrug 2939^{cc}, folglich gaben 10 Gramme Schiefswolle 8231^{cc} bei 16° und 0,7382^{m} Druck. Berechnet man aus den Resultaten der Analyse das Gasquantum so ergiebt sich, dafs 10 Gramme Schiefswolle 5764,2^{cc} Verbrennungsgase liefern, was mit der wirklichen Messung genügend übereinstimmt.

Vergleicht man die Resultate der eben beschriebenen Analyse mit jenen der obigen in Torricelli's Leere ausgeführten, so ergiebt sich:

1) dafs die Verbrennungsgase in beiden Fällen wegen ihres grofsen Gehalts an Kohlenoxyd brennbar sind;
2) dafs die im luftleeren Raum erzeugten Gase eine bedeutende Menge Stickoxydgas enthalten, während beim Verbrennen der Schiefswolle unter dem richtigen Widerstande die Stickstoffverbindung zu Gunsten der im Grubengas vorkommenden Kohle und und des Wasserstoffs desoxydirt wird, und hiedurch eine Vermehrung des Kohlenoxyds, der Kohlensäure, des Wassers und eine Abscheidung freien Wasserstoffs veranlafst. Hieraus folgt, dafs die rothen, sogenannten Schiefswolldämpfe niemals auftreten können, wenn die ganze Schiefswolle in dem Augenblick abgebrannt

ist, wo sie den ihr gesetzen Widerstand zu beseitigen beginnt.

Beide Thatsachen haben bei der Verwendung der Schiefswolle zu Sprengwirkungen eine praktische Bedeutung.

Analyse der Verbrennungsproducte des Schiefspulvers.

Nachdem die Verbrennung der Schiefswolle unter Umständen wie sie bei Minen vorkommen, von so entschiedenem Einflufs auf die Verbrennungsproducte derselben ist, erschien es vollkommen gerechtfertigt zu untersuchen, wie sich das Schiefspulver unter solchen Umständen benehme. Leider konnte ich, da meine Untersuchungen militärischen Zwecken gewidmet waren, nur das österreichische Gewehr- und Geschützpulver analysiren und somit kann man nur einen oberflächlichen Vergleich mit den Resultaten vom Prof. Bunsen anstellen, welche sich bekanntlich auf frei abbrennendes Jagdpulver beziehen.

Das Verbrennen des Schiefspulvers geschah in ganz derselben Art und Weise in der luftleergepumpten Bombe, wie das Verbrennen der Schiefswolle, mit dem Unterschiede jedoch, dafs wegen der geringeren Wirkung des Pulvers und um ein gleich grofses Quantum Gas zu erhalten, der Ladungsraum der Sprenggefäfse gröfser, hingegen die Wanddicke derselben kleiner seyn mufste als wie bei den Sprenggefäfsen der Schiefswolle. Die Aushöhlung des Deckels wurde mit Mehlpulver angefüllt.

Die Zusammensetzung der genannten, zur Untersuchung verwendeten zwei Pulversorten kann aus folgenden Analysen berechnet werden.

Geschützpulver. 4,5487 Gramme Geschützpulver gaben 3,3562 Gramme Salpeter und 1,1923 Gramme in Wasser unlöslichen Rückstand. Schwefelkohlenstoff löste 0,5823 Schwefel. Der Rest war 0,6100 Gramme Kohle.

Gewehrpulver. 8,8653 Gramme Pulver hatten 6,8408 Gramme Salpeter, der Rückstand von 2,0245 Grammen enthielt 0,765 Gramme Schwefel, und es blieben 1,2595 Gramme Rückstand an Kohle.

Die organische Analyse der vom Schwefel gänzlich befreiten Kohle ergab:
Für das Geschützpulver:

Kohlenstoff	81,2
Wasserstoff	2,865
Sauerstoff	13,599
Asche	2,336
	100,000

Für das Gewehrpulver:

Kohlenstoff	82,9
Wasserstoff	2,99
Sauerstoff	12,14
Asche	1,97
	100,000

Hieraus ergiebt sich die procentische Zusammensetzung der beiden Pulvergattungen wie folgt:

Geschützpulver.

Salpetersaures Kali	73,78	
Schwefel	12,80	
Kohlenstoff	10,88	Kohle
Wasserstoff	0,38	Kohle
Sauerstoff	1,82	Kohle
Asche	0,31	Kohle
	100,00	

Gewehrpulver.

Salpetersaures Kali	77,15	
Schwefel	8,63	
Kohlenstoff	11,78	Kohle
Wasserstoff	0,42	Kohle
Sauerstoff	1,79	Kohle
Asche	0,28	Kohle
	100,00	

Während das von Bunsen und Schischkoff untersuchte Jagdpulver zusammengesetzt war aus:

Salpetersaurem Kali	78,99	
Schwefel	9,84	
Kohlenstoff	7,69	Kohle
Wasserstoff	0,41	Kohle
Sauerstoff	3,07	Kohle
Asche	0,00	Kohle
	100,00	

Zur qualitativen Analyse der Verbrennungsproducte wurden zwei Cylinder mit den zwei Pulvergattungen gefüllt, luftdicht verschlossen und nacheinander auf die bekannte Weise in der luftleergepumpten Bombe zur Explosion gebracht.

Für beide Pulvergattungen ergab sich an festem Rückstand: 1) Schwefelsaures Kali, 2) Kohlensaures Kali, 3) Unterschwefligsaures Kali, 4) Anderthalb kohlensaures Ammoniak, 5) Schwefel, 6) Kohle, 7) Schwefel-Kalium. Letzteres zeigte sich in dem Gewehrpulver nur in äufserst geringen Spuren.

Die gasförmigen Verbrennungsproducte bestanden aus: 1) Stickstoff, 2) Kohlensäure, 3) Kohlenoxyd, 4) Wasserstoff, 5) Schwefelwasserstoff, 6) Grubengas und einer sehr geringen Menge einer Schwefelkohlenstoffverbindung, welche durch den Geruch deutlich als die bei den Schiefswollgasen bereits erwähnte Verbindung zu erkennen war. Der ganze Gascomplex ist farblos und mit keinerlei Rauch oder Dampf erfüllt.

a) Geschützpulver.

Zur quantitativen Bestimmung der Verbrennungsproducte wurden 36,8366 Gramme verwendet.

Das in drei Absorptionsröhren eingeleitete Gas betrug 75,3^{cc}, das aus der Bombe bis zum äufseren Luftdruck ausströmende Gas betrug 5480,7^{cc} bei 16° C. und 0,749^{m} Druck, die Bombe fafst unter diesen Umständen 5216^{cc}, daher lieferte obiges Pulverquantum 7621,9^{cc} Gas bei 0° und 1^{m} Druck.

Die Absorptions-Analyse ergab:

	Vol.	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 1m Dr.
Anfangsvolumen	90,72	0,6028	16,2	51,63
Nach Absorpt. d. CO_2 u. SH	53,71	0,5705	14,3	29,12

Aus der Titrirung der Kalikugel mit Iodlösung ging hervor, dafs dem Schwefelwasserstoff 0,44 Theilstriche entsprachen, dafs obige 51,63 Volumina aus 0,44 Vol. Schwefelwasserstoff, 22,07 Vol. Kohlensäure und aus 29,12 Vol. Stickstoff und brennbaren Gasen bestehen.

Die Verbrennungsanalyse des von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff befreiten und in's Endiometer übergefüllten Gases ging nach folgendem Schema vor sich:

	Vol.	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 1m Dr.
Anfangsvolumen	113,26	0,2729	15,6	28,8
Nach Zusatz von Luft	183,36	0,3494	16,8	60,36
Nach Zusatz von Sauerstoff	204,32	0,4295	16,4	71,79
Nach der Explosion	185,62	0,3522	15,4	61,89
Nach Absorption der CO_2	167,90	0,3476	15,1	55,31
Nach Zusatz von H	224,67	0,4068	16,2	86,30
Nach der Explosion	166,38	0,3355	15,7	52,79

Bei Anwendung der bereits bei der Analyse der Schiefswolle erwähnten Formeln der gasometrischen Methoden, welche sich auf das qualitativ gleiche Gas beziehen, ergeben sich die Werthe für Kohlenoxyd = 5,21, Wasserstoff = 3,03, Grubengas = 1,38 und Stickstoff = 19,18.

Es besteht somit das Gesammtgas auf 100 gerechnet aus:

42,74	Vol.	Kohlensäure
0,86	»	Schwefelwasserstoff
10,19	»	Kohlenoxyd
2,70	»	Grubengas
5,93	»	Wasserstoff
37,58	»	Stickstoff
100,00		

Zur Bestimmung der festen Rückstände wurden dieselben, nach Entfernung des Pulvergases, in der Bombe mit

heifsem Wasser aufgenommen und durch einen am Boden derselben befindlichen Hahn *f* abgelassen und rasch filtrirt. Die Resultate der Analyse habe ich in folgender Weise gewonnen:

1. *Schwefelkalium.* Die gesammte filtrirte Flüssigkeit wurde in drei grofsen Kochflaschen mit gut ausgeglühtem Kupferoxyd durch einige Tage behandelt, hierauf abfiltrirt und der Rückstand in rauchender Salpetersäure gelöst. Mit salpetersaurem Baryt versetzt gab er 0,1015 Grm. schwefelsauren Baryt, was 0,0478 Grm. Schwefelkalium in dem Rückstand von 36,8366 Grm. Pulver entspricht.

Die vom Kupferoxyd abfiltrirte Flüssigkeit ist zum Behufe weiterer Untersuchung auf 6 Litres ergänzt worden.

2. *Kohlensäure.* Ein Litre dieser Flüssigkeit mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, gab einen Niederschlag, bestehend aus kohlensaurem Silberoxyd und Schwefelsilber. Mit Ammoniak behandelt löste sich das kohlensaure Silberoxyd, wurde durch ein genau gewogenes Filter vom Schwefelsilber abgetrennt und aus dem Filtrat mittelst Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber gefällt. Das Gewicht des letzteren betrug 3,0475 Grm., was 0,4687 Grm. gebundene Kohlensäure entspricht; also kommen der ganzen Menge des Rückstandes 2,8126 Grm. gebundene Kohlensäure zu.

Zur Controle ist die Kohlensäure mit Manganchlorür bestimmt worden, indem 1 Litre der Flüssigkeit, mit einer Lösung von zuvor geschmolzenem Manganchlorür vesetzt, kohlensaures Manganoxydul als unlöslichen Niederschlag fällte, welcher in einem Kohlensäureapparat nach dem Vertreiben der Kohlensäure und wiederholtem Erwärmen bis zum Kochen einen Gewichtverlust von 0,4722 Grm. an entwichener Kohlensäure ergab, entsprechend dem gesammten Rückstand 2,8337 Grm. gebundene Kohlensäure.

3. *Unterschwefligsaures Kali.* Das sub 2 auf einem gewogenen Filter gesammelte Schwefelsilber wog nach dem Trocknen bei 120° 0,2261 Grm., welche 0,1733 Unterschwefligsaurem Kali entsprechen; der ganze Pulverrückstand enthielt daher 1,0400 Grm. Unterschwefligsaures Kali.

Die Bestimmung des unterschwefligsauren Kali wurde auch nach Bunsen's Angabe mittelst Titrirung gemacht, wozu 1 Litre Lösung mit Essigsäure schwach angesäuert und mit Stärke versetzt bis zur blauen Färbung mit einer Iodlösung von bestimmten Gehalte titrirt wurde. Ein Litre erforderte 22,57^{cc} Iodlösung, folglich enthielt nach der Formel $s = \alpha \frac{2\,KO, S_2O_2}{J} = t$, worin $t = 22{,}57$, $\alpha = 0{,}00517$, dieses Litre 0,1746 Grm. unterschwefligsaures Kali und der gesammte Rückstand 1,0476 Grm. dieses Salzes.

4. *Anderthalb kohlensaures Ammoniak.* Nach der von Bunsen angedeuteten Methode wurde $\frac{1}{4}$ Litre der Flüssigkeit mit Aetzkali gekocht, das Destillat in eine Salzsäurelösung von bekanntem Gehalte geleitet und die hierbei nicht zu Chlorammonium umgewandelte Salzsäure mit einer titrirten Ammoniaklösung bestimmt. Ich fand $\alpha = 0{,}04853$, die Menge der angewandten Salzsäure, $t = 19{,}87$ die Anzahl Bürettengrade einer Ammoniakflüssigkeit, welche ein der angewandten Salzsäure gleiches Volumen Salzsäure mit $t' = 41{,}30$ Bürettengraden sättigte. Bei Anwendung der Formel $x = \frac{2(NH_4O)3CO_2}{2\,HCl}\,\frac{\alpha(t'-t)}{t'}$ fand ich das in einem Viertel-Litre der ursprünglichen Flüssigkeit enthaltene anderthalb kohlensaure Ammoniak $= 0{,}041275$ Grm. Somit entsprechen dem ganzen Quantum des angewandten Geschützpulvers 0,9908 Grm. anderthalbkohlensaures Ammoniak.

5. *Kohlensaures Kali.* Zieht man die dem anderthalbkohlensauren Ammoniak entsprechende Menge Kohlensäure $= 0{,}5541$ Grm. von der sub 3 gefundenen Gesammtmenge $= 2{,}8337$ Grm. ab, so bleibt die dem kohlensauren Kali entsprechende Menge $= 2{,}2796$ Grm. Es enthält somit der Rückstand des ganzen Pulvers 7,1498 Grm. kohlensaures Kali.

6. *Schwefelsaures Kali.* Ein Litre der Flüssigkeit mit Chlorbaryum versetzt, gab 3,0244 Grm. schwefelsauren Baryt, was 2,2683 Grm. schwefelsaurem Kali für 1 Litre Flüssigkeit und 13,6100 Grm. für den ganzen Rückstand entspricht.

7. *Kali.* Zur Bestimmung der Gesammtmenge des in den verschiedenen Salzen enthaltenen Kalis wurde 1 Litre mit Schwefelsäure vorsichtig zur Trockne eingedampft und in der Platinschale heftig geglüht. Es enthielt letztere 3,8466 Grm. schwefelsaures Kali entsprechend 2,0786 Grm. Kali. 100 Grm. Geschützpulver enthalten somit 33,85 Grm. Kali, was dem Resultat der Analyse über die Zusammensetzung des Geschützpulvers sehr nahe steht.

Nachdem aus der directen Beobachtung gefunden wurde, dafs 36,8366 Grm. Geschützpulver 7621,9 ^{cc} Gas liefern, so läfst sich dem entsprechend die Zusammensetzung der Verbrennungsproducte dieses Pulvers wie folgt zusammenstellen:

Schwefelsaures Kali	13,61
Kohlensaures Kali	7,14
Unterschwefligsaures Kali	1,04
Schwefelkalium	0,04
Kohle	0,94
Schwefel	1,73
Anderthalbkohlensaures Ammoniak	0,99
Stickstoff	3,60
Kohlensäure	6,40
Kohlenoxyd	0,97
Wasserstoff	0,04
Schwefelwasserstoff	0,10
Grubengas	0,15
Verlust	0,07
	36,83

wobei Schwefel und Kohle aus dem Abgang berechnet wurden.

b) **Gewehrpulver.**

Zur Verbrennung sind 34,153 Grm. Gewehrpulver verwendet worden.

Das Mengenverhältnifs der gasförmigen Verbrennungsproducte ergab sich aus folgenden gasometrischen Versuchen.

Absorptions-Analyse.

	Vol.	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 1m Dr.
Anfangsvolumen	136,94	0,6331	22,1	80,21
Nach Absorption des CO_2 u. SH	75,04	0,5824	21,9	40,46

Titrirt man die Auflösung der Kalikugel mit Iodlösung, so findet man, dafs dem Schwefelwasserstoff 0,535 Theilstriche entsprechen, wornach das obige Pulvergasquantum zusammengesetzt ist, aus

Kohlensäure	39,22
Schwefelwasserstoff	0,53
Brennbaren Gasen und Stickstoff	40,46
	80,21

Die Verbrennungsanalyse mit dem übergefüllten Gase ging wie folgt, vor sich:

	Vol.	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 1m Dr.
Anfangsvolumen	120,12	0,3432	20,4	38,36
Nach Zusatz von Luft	198,51	0,4263	20,3	78,77
Nach Zusatz von Sauerstoff	230,33	0,4478	20,5	95,89
Nach der Explosion	201,14	0,4323	19,6	81,47
Nach Absorption der CO_2	189,46	0,4276	21,0	75,23
Nach Zusatz von H	261,02	0,4817	21,2	116,66
Nach der Explosion	174,20	0,4130	18,3	67,43

Wendet man die bereits angedeuteten, einem aus Kohlenoxyd, Grubengas und Wasserstoff bestehenden Gascomplex entsprechenden Formeln an, so findet man:

Kohlenoxyd = 3,95, Grubengas = 2,29, Wasserstoff = 5,24 und Stickstoff = 26,88.

Somit enthielt das Gewehrpulvergas in 100 Volumtheilen:

Kohlensäure	48,90
Schwefelwasserstoff	0,67
Kohlenoxyd	5,18
Grubengas	3,02
Wasserstoff	6,90
Stickstoff	35,33
	100,00

Die festen Rückstände dieses Pulvers wurden wie bei dem Geschützpulver aus der Bombe mit heifsem Wasser entfernt und die abfliefsende Flüssigkeit rasch filtrirt.

Der Gang der Analyse war folgender:

1. *Schwefelkalium.* Das ganze Quantum der eben genannten Flüssigkeit wurde mit einer genügenden Quantität gut ausgeglühtem Kupferoxyd versetzt und in drei wohlverschlossenen Flaschen bei öfterem Umschütteln aufbewahrt, sodann abfiltrirt. Der Niederschlag in rauchender Salpetersäure gelöst, gab eine Flüssigkeit in welcher salpetersaurer Baryt keinen Niederschlag hervorbrachte, somit war kein Schwefelkalium in den festen Rückständen.

2. *Kohlensäure.* Die von Kupferoxyd abfiltrirte Flüssigkeit ist wie beim Geschützpulver auf 6 Litres ergänzt worden, in einem derselben mit einer Lösung von geglühtem Manganchlorür der Niederschlag kohlensaures Manganoxydul erzeugt und die Kohlensäure in einem Kohlensäureapparat aus dem Gewichtsverlust bestimmt. Es entwichen 0,4616 Grm. Kohlensäure gebunden an Kali und Ammoniak. Dem ganzen Rückstand entsprechen hiernach 2,7701 Grm. gebundene Kohlensäure.

3. *Anderthalb kohlensaures Ammoniak.* Ein Vieriel-Litre Flüssigkeit nach der beim Geschützpulver angedeuteten Methode mit Aetzkali behandelt, gab die Werthe:

$$a = 0{,}05783,\ t = 22{,}09,\ t' = 36{,}75$$

für die Formel

$$x = \frac{3(CO_2)2(NH_4O)}{2HCl}\ \frac{a(t-t')}{t'}$$

wornach einem Viertel-Litre 0,037825 Grm. anderthalbkohlensaures Ammoniak entsprechen, daher im ganzen Rückstand 0,908, $3(CO_2)\,2(NH_4O)$ enthalten sind.

4. *Kohlensaures Kali.* Nach Abzug der an Ammoniak gebundenen Kohlensäure von der sub 2 gefundenen erhält man 0,3770 Grm. an Kali gebundene Kohlensäure, entsprechend 7,096 Grm. kohlensaures Kali.

5. *Unterschwefligsaures Kali.* Ein Litre mit Essigsäure und Stärke versetzt, brauchte $13{,}03^{cc}$ Iodlösung zur Bläuung

nach der Formel $s = a \frac{2S_2O_2, KO}{J} t$, worin $a = 0{,}00517$ und $t = 13{,}03$ gefunden wurde, enthält es daher 0,1008 Grm. unterschwefligsaures Kali, dem entsprechend im ganzen Rückstand 0,6050 Grm. unterschwefligsaures Kali enthalten sind.

6. *Schwefelsaures Kali.* Ein Litre mit Chlorbaryum versetzt gab 2,7453 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 2,059 Grm. schwefelsaurem Kali; im Rückstand waren also 12,354 Grm. schwefelsaures Kali.

7. *Kali.* In einem Litre wurde das Kali an Schwefelsäure gebunden. Bis zur Trockne abgedampft und heftig geglüht enthielt die Platinschale 3,7641 Grm. schwefelsaures Kali, entsprechend 2,0335 Grm. Kali. Im ganzen Rückstand waren somit 12,2010 Grm. Kali enthalten, welche sehr nahe der Salpetermenge des ursprünglichen Pulvers entsprechen, wie aus der Analyse der Bestandtheile des Pulvers zu ersehen ist.

Aus diesen Resultaten sowie aus jenen der Gasanalyse, da die directe Messung dargethan hat, dafs 34,153 Grm. Geschützpulver 7738^{cc} Gas entwickeln, läfst sich das Schema über die Verbrennungsproducte des Gewehrpulvers wie folgt zusammenstellen:

Schwefelsaures Kali	12,354
Kohlensaures Kali	7,096
Unterschwefligsaures Kali	0,605
Kohle	0,887
Schwefel	0,397
Anderthalb kohlensaures Ammoniak	0,908
Stickstoff	3,432
Kohlensäure	7,442
Kohlenoxyd	0,504
Wasserstoff	0,047
Schwefelwasserstoff	0,079
Grubengas	0,167
Verlust	0,237
	34,153

Wir wollen nun die bisher gewonnenen Resultate der Verbrennungsproducte beider Pulvergattungen unter sich als mit jenen von Prof. Bunsen und Schischkoff bei der Analyse des Jagdpulvers veröffentlichten Resultaten vergleichen, wozu folgende übersichtliche Zusammenstellung dienlich seyn wird.

I. Zusammensetzung.

		Jagdpulver	Gewehrpulver	Geschützpulver
Salpetersaures Kali		78,99	77,15	73,78
Schwefel		9,84	8,63	12,80
Kohlenstoff	Kohle	7,69	11,78	10,88
Wasserstoff	Kohle	0,41	0,42	0,38
Sauerstoff	Kohle	3,07	1,79	1,82
Asche		0,00	0,28	0,31
		100,00	100,00	100,00

II. Verbrennungs-Gase in Volumenprocenten

	Jagdpulver	Gewehrpulver	Geschützpulver
Stickstoff	41,12	35,33	37,58
Kohlensäure	52,67	48,90	42,74
Kohlenoxyd	3,88	5,18	10,19
Wasserstoff	1,21	6,90	5,93
Schwefelwasserstoff	0,60	0,67	0,86
Sauerstoff	0,52	—	—
Grubengas	—	3,02	2,70
	100,00	100,00	100,00

III. Sämmtliche Verbrennungsproducte dem Gewichte nach.

Schwefelsaures Kali	42,27	36,17	36,95
Kohlensaures Kali	12,64	20,78	19,40
Unterschwefligsaures Kali	3,27	1,77	2,85
Schwefelkalium	2,13	—	0,11
Schwefelcyankalium	0,30	—	—
Salpetersaures Kali	3,72	—	—
Kohle	0,73	2,60	2,57
Schwefel	0,14	1,16	4,69
Anderthalbkohlens. Ammoniak	2,86	2,66	2,68
Stickstoff	9,98	10,06	9,77
Kohlensäure	20,12	21,79	17,39
Kohlenoxyd	0,94	1,47	2,64
Wasserstoff	0,02	0,14	0,11
Schwefelwasserstoff	0,18	0,23	0,27
Sauerstoff	0,14	—	—
Grubengas	—	0,49	0,40
Verlust	—	0,68	0,19
	100,00	100,00	100,00
Gasmenge per Grm. Pulver	190	226,59	206,91.

Ein Vergleich dieser Resultate ergiebt wohl auf den ersten Blick, dafs im Wesentlichen die Verbrennungsproducte beim Pulver von der Art wie ihre Verbrennung geschieht, wenig abhängig sind; dafs aber die Zusammensetzung des Pulvers von Einflufs ist, mag schon daraus zu entnehmen seyn, dafs bei Bunsen's Pulver, welches viel Salpeter enthält, im Rückstand gegen 4 Proc. Salpeter wieder zu finden sind, sowie anderseits im Rückstand des Geschützpulvers, welches weniger Salpeter enthält, nahezu 7 Proc. Schwefel und Kohle unverbrannt abgeschieden wurden. Auffallender noch ist die Einwirkung der Dosirung auf die gasförmigen Verbrennungsproducte. Man sieht dafs

dort, wo der reducirende Körper überwiegend ist, auch die Verbrennung des Kohlenstoffs unvollkommner vor sich geht. Während die Gase des Jagdpulvers nur 3 Proc. Kohlenoxyd enthalten, hat das Geschützpulvergas gegen 10 Proc. dieser Gasart, in demselben Sinne wächst auch die Quantität des Wasserstoffs und des Grubengases, so dafs das Geschützpulver gegen 20 Proc. brennbare Gase enthält. Es darf daher gar nicht Wunder nehmen, wenn man, wie es der Versuch gezeigt hat, die Gase des Geschützpulvers, wie jene der Schiefswolle mit einem brennenden Span anzünden kann.

Es dürfte vielleicht keiner Schwierigkeit unterliegen, aus den Ergebnissen der Analyse den Weg zu einer richtigen Dosirung des Pulvers anzubahnen, — doch zieht es die Praxis vor in dieser Hinsicht ihren eigenen empirischen Weg zu wandeln. Jedenfalls mögen jedoch diese Ergebnisse als neuer Beleg gelten für die Unrichtigkeit der in vielen chemischen Lehrbüchern und beinahe allen artilleristischen Anstalten verbreiteten Ansicht: das Pulver müsse bei der Verbrennung zu Schwefelkalium, Kohlensäure und Stickstoff zerfallen. Wenn die Praxis keine anderen zwingenden Gründe zur Basis ihrer Dosirung besitzt als wie die Möglichkeit, dafs diese Verbrennungsproducte entstehen können, so ist es gewifs gerechtfertigt durch experimentelle Untersuchungen beweisen zu wollen, dafs diese Verbrennungsproducte selbst unter den Verhältnissen wie die Verbrennung in der Praxis geschieht, niemals allein entstehen können, ja dafs sogar eins derselben, das Schwefelkalium, in vielen Fällen gar nicht entsteht.

IV. *Ueber die Schmelzung des kohlensauren Kalkes und Darstellung künstlichen Marmors;* *von Gustav Rose.*

In einer früheren Abhandlung [1]) hatte ich die Versuche angegeben, die von mir angestellt waren, um den kohlensauren Kalk in der Form des Kalkspaths auf trocknem Wege darzustellen. Ich hatte dazu mehrere Methoden eingeschlagen, die aber alle nicht die gewünschten Resultate gegeben hatten. Ich hatte zuerst kohlensaures Kali-Natron und Chlorcalcium in einem Platintiegel über der Gaslampe geschmolzen. Die Masse ist, so lange sie im geschmolzenen Zustande erhalten wird, klar, wird aber beim Erkalten weifs und undurchsichtig, indem sie sich nun in kohlensauren Kalk und Chlornatrium zersetzt. Löst man aber das gebildete Chlornatrium und das überschüssig zugesetzte kohlensaure Kali-Natron oder Chlorcalcium in Wasser auf, so bleibt der kohlensaure Kalk pulverförmig zurück, der wie die Untersuchung unter dem Mikroskop beweist, aus kleinen feinen Kügelchen besteht, also amorph, oder im Zustande der Kreide ist. Läfst man ihn einige Zeit unter dem Wasser stehen, so ändert er sich wohl in kleine Rhomboëder um, aber diese sind nur eine sekundäre Bildung, sie sind als solche nicht ausgeschieden, was noch dadurch bewiesen wird, dafs wenn man die geschmolzene Masse in heifsem Wasser auflöst, die Kügelchen sich fast augenblicklich in Aragonit umändern; die dann freilich wieder nach dem Erkalten des Wassers allmälig die Form des Kalkspaths annehmen.

Dasselbe Resultat erhält man auch, wenn man in das geschmolzene Kali-Natron kohlensauren Kalk in Pulverform oder in kleinen Kügelchen hineinwirft; er wird darin langsam und ruhig aufgelöst, und es zeigen sich nach dem Erkalten ganz dieselben Erscheinungen, wie bei dem vorigen

1) Vergl. Pogg. Ann. von 1860 Bd. 111, S. 156

Versuche. Man erhält auch hier nach dem Auflösen nur amorphen kohlensauren Kalk.

Ebenso erhält man nur diesen, wenn man oxalsauren Kalk bei schwacher Rothgluth in kohlensauren Kalk verwandelt. Der gebildete kohlensaure Kalk unterscheidet sich von dem auf die vorige Weise dargestellten nur dadurch, das er mit kaltem oder heifsem Wasser begossen sich nicht in Kalkspath oder Aragonit umändert.

Dasselbe ist auch bei der Erhitzung des Aragonits der Fall; er zerfällt bei schwacher Rothgluth in ein gröbliches Pulver, und ändert sich dabei in amorphen kohlensauren Kalk um [1]).

Durch freundliche Unterstützung des Hrn. Dr. Siemens war ich im Stande gewesen auch die Resultate einiger Schmelzversuche mit dem kohlensauren Kalk in verschlossenem Raume zu geben. Hr. Dr. Siemens hatte Schlämmkreide in ein Stück eines Flintenlaufes gestampft, denselben hermetisch verschlossen und einer grofsen Hitze ausgesetzt. Nach einiger Zeit hatte der Lauf einen Rifs bekommen, woraus Kohlenoxydgas zu entweichen anfing, worauf er aus dem Feuer genommen wurde. Als nach dem Erkalten der Inhalt untersucht wurde, fand sich die Kreide an einigen Stellen der Oberfläche mit kaustisch gewordenem Kalk bedeckt, die innere Masse war aber chemisch unverändert geblieben, wie eine eigends deshalb angestellte Analyse bewies, und war auch mineralogisch nicht verändert, da wenn sie auch zusammengebacken war, und mehr Zusammenhalt bekommen hatte, sie unter dem Mikroskop doch noch dieselben Kügelchen wie vorher zeigte. Als bei einem zweiten Versuche Kalkspathstückchen genommen wurden, bekam auch diesmal der Flintenlauf nach einiger Zeit einen Rifs, worauf auch hier der Versuch unterbrochen wurde. Nach dem Erkalten fand sich der Kalkspath auch hier an der

1) Man nimmt gewöhnlich an, dafs er sich dabei in Kalkspath umändere, doch geht aus allen Umständen hervor, dafs diefs nicht Kalkspath, sondern amorpher kohlensaurer Kalk ist; wie diefs noch bei einer anderen Gelegenheit bewiesen werden wird.

Oberfläche kaustizirt, im Innern war er aber ganz unversehrt geblieben. Er verhielt sich also hier wie gröfsere Stücke Kalkstein, die durch den Ofen gehen, ohne völlig durchgebrannt zu seyn; sie enthalten dann immer einen ganz unverändert gebliebenen Kern von Kalkstein, der scharf an der kaustisch gewordenen Hülle abschneidet.

Da die Kreide in dem ersten Versuche des Dr. Siemens nur zusammengebacken, sonst unverändert geblieben war, ich selbst durch Schmelzung nur kohlensauren Kalk im amorphen Zustande erhalten hatte, so wurde ich dadurch veranlafst anzunehmen, dafs der kohlensaure Kalk durch hohe Temperatur sich in deutlich krystallinischen Kalkspath nicht umändern lasse, und sich überhaupt auf trocknem Wege nicht bilde, und es wurde mir wahrscheinlich, dafs bei den früheren Versuchen, die James Hall und Buchholz in dieser Rücksicht angestellt hatten, sie die zusammengebackene sonst unverändert gebliebene Kreide für Marmor gehalten hatten. Dieselbe Meinung hatte schon vor mir, aus geologischen Gründen veranlafst, Bischof ausgesprochen, ich sah sie nun durch meine Versuche bestätigt.

Indessen selbst noch nicht befriedigt durch die angestellten Schmelzversuche und angeregt durch Hrn. Dr. Horner, der bald nach den beschriebenen Versuchen nach Berlin gekommen war, und bei mir die erlangten Präparate gesehen, aber geäufsert hatte, dafs sie mit den von Hall dargestellten Präparaten, die er selbst gesehen habe, und die unfehlbar Marmor gewesen wären, gar nicht übereinstimmten, was er auch bald darauf in der Sitzung der geologischen Gesellschaft in London am 15. Febr. 1861 erklärte [1]), — hatte ich diese Versuche mit Hülfe des Hrn. Dr. Siemens fortgesetzt.

Ich hatte einen verschliefsbaren Tiegel machen lassen, der aus einem etwa $\frac{5}{4}$ Zoll dicken und etwa $1\frac{1}{2}$ Zoll langen

1) *Addrefs delivered at the anniversary meeting of the geol. Soc. of London on the* 15. *of Febr.* 1861 *by L. Horner, president of the Soc. p.* 18.

Cylinder von weichem Eisen bestand, in welchem von einem Ende aus, parallel der Axe eine etwa $\frac{1}{4}$ Zoll dicke Höhlung bis etwa $\frac{1}{2}$ Zoll nach dem andern Ende gebohrt war, die wiederum durch eine aufgeschliffene Platte, ebenfalls von weichem Eisen mittelst dreier Schrauben, die durch die Platte in die Seiten des Tiegels gingen, verschlossen werden konnte, in welchen nun ein nach der Höhlung geschliffener möglichst genau passender Aragonitkrystall von Bilin in Böhmen gesteckt wurde. Da bei der Unmöglichkeit die atmosphärische Luft gänzlich auszuschliefsen, das Eisen durch das aus dem Aragonit in der Hitze sich entwickelnde kohlensaure Gas angegriffen werden, und das gebildete Kohlenoxydgas das Gefäfs sprengen könnte, so gab Dr. Siemens, um die Berührung des Aragonits mit dem Eisen zu vermeiden, der Innenseite des Tiegels einen Ueberzug von Nickel, der auf galvanischem Wege darauf niedergeschlagen wurde; er liefs auch ferner noch zwei andere eiserne Tiegel machen, die sonst ähnlich vorgerichtet, wie der erstere, aber etwa $\frac{3}{4}$ Fufs lang waren; die hier viel längere Höhlung wurde nur an dem untern Ende mit einem Nickelüberzug versehen, und in sie wurde nun aufser einem Aragonitkrystall, um den übrigen Raum zu füllen, noch ein eiserner Dorn gesteckt, der an dem untern Ende auch vernickelt war. So wurden nun die drei Tiegel nach einander einem starken Schmiedefeuer ausgesetzt, zuerst der kleine Tiegel, dann die andern. Der erste Tiegel wurde in dem Feuer bald weifsglühend; als er aber nach etwa 10 Minuten von den Kohlen etwas entblöfst wurde, sah man einen feinen Strahl von Kohlenoxydgas herausbrennen, worauf er sogleich herausgenommen, und in Wasser abgelöscht wurde. Nun wurden die beiden andern Tiegel nach und nach ins Feuer gebracht und so gelegt, dafs das obere Ende derselben mit den Schrauben möglichst aus dem Feuer herausragte; auch wurde diefs Ende von Zeit zu Zeit mit Wasser gekühlt, um zu verhüten, dafs die Schrauben zu heifs und dadurch locker würden. Aber auch bei diesen Tiegeln bildete sich nach ziemlich derselben Zeit eine kleine

Oeffnung, woraus Kohlenoxydgas herausbrannte, worauf man sie auch aus dem Feuer nahm, und ohne sie in Wasser zu werfen, erkalten liefs.

Den folgenden Tag wurden die Tiegel zerschnitten, und der Inhalt untersucht. Bei den beiden ersten fand sich die Masse wohl an der Oberfläche mit etwas kaustisch gewordenen erdigen Kalk bedeckt, der sich auch etwas ins Innere hineinzog, sie selbst aber war *in den prächtigsten Marmor verwandelt,* im Ansehen dem kararischen Marmor ähnlich. Der Aragonit des dritten Tiegels schien vollkommen kaustisch geworden zu seyn, auch hatte das gebildete Kohlenoxydgas eine grofse Höhlung in dem Eisen gemacht, ich glaubte schon der Versuch wäre vollständig mifslungen, als ich bei genauerer Untersuchung auch hier noch kleine Parthien zwischen dem kaustisch gewordenen Kalk sah, die wie der Aragonit in den andern Tiegeln vollkommen in Marmor umgewandelt waren.

Das ganze Ansehen des erhaltenen Marmors liefs über seine wahre Natur keinen Zweifel entstehen, dennoch wurden zur nöthigen Sicherheit noch einige Versuche damit angestellt. In Wasser gelegt veränderte er sich, nachdem er von dem wenigem anhängenden kaustischen Kalk befreit war, auch bei längerem Liegen gar nicht, in Chlorwasserstoffsäure gethan, lösten sich kleine Stückchen bis zuletzt mit Brausen auf, und eine dünn geschliffene Platte erschien unter dem Mikroskop freilich nicht so durchsichtig, wie der Marmor von Carara, die Zusammensetzungsflächen der körnigen Individuen erschienen viel schwärzer als bei diesen, zeigten sich ihnen aber sonst sehr ähnlich, und gaben im polarisirten Lichte Farben, wie man auch schon mit blofsen Augen die Spaltungsflächen des Kalkspaths in den körnigen Zusammensetzungsstücken deutlich erkennen konnte.

Diese Versuche waren schon vor länger als einem Jahre angestellt; ich war durch andere Arbeiten genöthigt sie zu unterbrechen, ohne vorauszusehen, dafs die Unterbrechung so lange dauern würde. Auch waren sie eigentlich schon hinreichend, um zu beweisen, dafs der kohlensaure Kalk einer

starken Hitze in einem verschlossenen Raum ausgesetzt, sich in rhomboëdrischen kohlensauren Kalk oder Marmor umändern läfst. Denn wenn die Versuche auch nur mit Aragonit angestellt waren, so ist derselbe doch kohlensaurer Kalk, wie der Kalkspath und die Kreide und was von einem gilt, gilt also auch vom andern. Indessen war es doch auch von Interesse zu sehen, wie sich Kalkspathkrystalle, dichter Kalkstein und Kreide in grofser Hitze und bei grofsem Druck verhalten, daher ich diese Versuche jetzt wieder aufnahm, und wie früher die freundliche, bereitwillige Unterstützung bei Dr. Siemens fand.

Ich wollte erst den Versuch mit deutlich krystallisirtem Kalkspath, dem isländischen Doppelspath, anstellen, hatte dazu einen ähnlichen Apparat wie früher machen lassen, den Dr. Siemens, weil doch die Ausfütterung der Höhlung mit Nickel nicht die Bildung von Kohlenoxydgas gänzlich verhindert hatte, mit Kupfer und darüber mit Gold belegte, aber dieser Versuch mifslang gänzlich. Gold, Kupfer, vielleicht auch Calcium, alles schmolz zu einer braunen Masse zusammen, von kohlensaurem oder kaustischem Kalk war nichts zu erkennen.

Da James Hall seine Versuche in Porcellanröhren gemacht hatte, so schien es zweckmäfsig sich auch dieser oder überhaupt der Porcellangefäfse zu bedienen, und Dr. Siemens dachte dazu einen sehr zweckmäfsigen Apparat aus. Es wurde eine Flasche von unglasirtem Porcellan genommen, dessen Porcellanstöpsel noch besonders eingeschliffen wurde; in diese wurde ein Stück lithographischen Kalksteins hineingethan, und der übrige Raum der Flasche mit Schlämmkreide, die fest eingestampft wurde, ganz angefüllt und mit dem Stöpsel verschlossen. Die Flasche wurde nun unter die Luftpumpe gesetzt, die noch in der Flasche befindliche Luft möglichst ausgepumpt; der Stöpsel darauf noch mit Wasserglas zugekittet, und die Flasche sodann mit Eisendraht fest zugeschnürt, und nun mit einer feuerfesten Thonmasse, die eine mehr als Zoll dicke Hülle um sie bildete, ganz umgeben. Nachdem die Thonmasse getrocknet war, wurde sie eine halbe Stunde lang der hef-

tigsten Weifsglühhitze ausgesetzt. Dieser Versuch gelang vortrefflich, die Porcellanflasche war, nachdem sie aus dem Feuer genommen und erkaltet war, nicht im mindesten verletzt. Als das Wasserglas abgeklopft war, konnte der Stöpsel mit Leichtigkeit herausgenommen, und der Inhalt der Flasche untersucht werden. Die Kreide war fest und hart geworden, und konnte nur in Stücken herausgebracht werden, der Kalkstein hatte aber seine Form behalten, er löste sich meistens leicht von der Kreide ab, die nur stellenweise an ihm haften blieb. Er sah im Bruch nun gräulich weifs aus, und erschien mit der Lupe betrachtet ganz feinkörnig; die körnigen Zusammensetzungsstücke blitzten bei hellem Lichte in den verschiedenen Richtungen; er war sichtlich in seiner mineralogischen Beschaffenheit verändert und körniger geworden. In chemischer Hinsicht hatte er sich aber fast gar nicht verändert. In Wasser gelegt zerfiel er nicht, in Chlorwasserstoffsäure zersetzte er sich sogleich unter lebhaftem Brausen, und eine von Dr. Finkener in dem Laboratorium meines Bruders angestellte Analyse gab:

Kalkerde	56,61
Magnesia	0,41
Kohlensäure	42,37
Rückstand	0,45
	99,84

Da der reine kohlensaure Kalk 56,0 Proc. Kalk und 44,0 Kohlensäure enthält, so hatte hiernach der Kalkstein nur wenig von seiner Kohlensäure verloren. Die Kreide war schneeweifs geblieben, im Bruch erschien sie dicht und eine körnige Structur war eigentlich nicht zu sehen. Betrachtete man aber sehr kleine Splitter unter dem Mikroskop (bei 360maliger Vergröfserung), so waren sie an den Rändern durchsichtig, und zeigten nun eine körnige Structur ganz deutlich. Das Ansehen war durchaus verschieden von dem der frischen Kreide. In chemischer Hinsicht waren auch diese Stücke wenig verändert, sie waren in Wasser unlöslich, wurden von Chlorwasserstoffsäure sehr leicht

mit starker Gasentwicklung zersetzt und enthielten auch fast ihren vollständigen Kohlensäuregehalt; eine directe Bestimmung der Kohlensäure durch Hrn. Dr. Finkener gab 42,50 Proc., durch Glühen der Masse in freier Luft ergab sich ihre Menge zu 42,44 Proc. Man mufs daher annehmen, dafs auch die Kreide durch Glühen im verschlossenen Raume in Kalkspath umgeändert ist.

Da der Verschlufs in der Porcellanflasche sich so gut bewährt hatte, so wurden noch zwei neue Versuche auf dieselbe Weise angestellt, der eine in derselben Flasche, der zweite in einer neuen; in die eine wurde wiederum ein Stück von lithographischem Kalkstein und in die andere von Isländischem Doppelspath gethan und beide mit Kreide umgeben. Um wo möglich einen körnigeren Marmor zu erhalten, wurden nun die in den Thon eingeschlossenen Flaschen nicht eine halbe Stunde, sondern drei Stunden in dem heftigsten Feuer erhalten. Diefs hatte aber ganz den entgegengesetzten Erfolg. Der Kalkstein sowohl wie der Isländische Doppelspath waren nun schneeweifs geworden, die Stücke hatten wohl ihre Form behalten, waren aber in der Mitte der Flächen etwas eingesunken; der Bruch war eben, aber bei hellen Lampenlicht betrachtet, doch feinkörnig, die Härte hatte sich beträchtlich vermehrt. In Wasser gethan zerfielen Stücke davon nach einiger Zeit zu Pulver, und mit Salzsäure gekocht löste sich die Masse nur mit geringer Kohlensäureentwickelung auf. Hr. Dr. Finkener der auch diesen gebrannten Kalkstein auf meine Bitte analysirte, fand nun:

Kalkerde	89,90
Kohlensäure	1,98
Magnesia	0,75
Kali	0,82
Thonerde (etwas eisenhaltig)	3,65
Kieselsäure	3,54
	100,64

Der Kalkstein hatte also eine grofse Veränderung erlitten, die Kohlensäure war fast gänzlich fortgegangen, und

Thonerde, Kieselsäure auch etwas Kali waren aufgenommen, offenbar aus dem Porcellan der Flasche, obgleich der Kalkstein doch nicht in unmittelbare Berührung mit dem Porcellan gekommen war. Die Porcellanflasche war also bei der grofsen Hitze und ihrer langen Dauer weich geworden und hatte die Gasarten entweichen lassen, eine Erfahrung, die die in dieser Hinsicht schon von Résal und Minary gemachten Beobachtungen [1]) bestätigt, worauf ich allerdings erst nach diesen Versuchen aufmerksam wurde.

Man sieht, dafs diese Versuche mit grofsen Schwierigkeiten verknüpft sind; es ist zu schwer, ein Material zu finden, das in grofser Hitze dem Drucke von sich entwikkelnden Gasarten gänzlich widerstehen kann, es geschieht immer nur bis zu einem gewissen Grade; über ihn hinaus darf man nicht gehen, weil sonst das Gefäfs undicht wird, und unter ihm nicht viel zurückbleiben, weil man sonst Gefahr läuft gar keine Wirkung auf den kohlensauren Kalk auszuüben. Es hängt daher gewissermafsen nur vom Zufall ab, ob die Versuche glücken oder nicht. Dennoch ist dieses mehrere Male vollkommen gelungen, und diese Versuche sind hinreichend die von James Hall aus seinen Versuchen gezogenen Schlüsse zu bestätigen, *dafs sich der kohlensaure Kalk bei grofser Hitze und Druck in Kalkspath umändern lasse und Marmor bilde.* Wenn bei unsern Versuchen der aus lithographischen Kalkstein und Kreide dargestellte Marmor noch feinkörniger als der kararische ist, so kommt der aus Aragonit dargestellte ihm ganz gleich und der Unterschied in dem Korn würde auch gewifs bei dem Kalkstein und der Kreide unter günstigen Umständen verschwinden. Ebenso scheint es nun auch wahrscheinlich zu seyn, dafs aller Marmor, der als Lager im Glimmerschiefer oder im Thonschiefer vorkommt oder sich in der Nachbarschaft des Granits oder des Basaltes findet, durch Hitze umgeänderter dichter Kalkstein oder Kreide ist. Der Marmor, der sich in der Nachbarschaft der die Kreide von

1) Vergl. *Sur la porosité des tubes de porcelaine, Comptes rendus hebd. des séances de l'acad. des sc.* 1862, *t.* 54, *p.* 682.

Belfast in Irland durchsetzenden Basaltgänge findet, sieht ganz ebenso aus, wie der noch grau gebliebene lithographische Kalkstein.

Da es somit erwiesen ist; dafs sich auch auf trocknem Wege Kalkspath bildet, so habe ich noch einige Versuche angestellt um zu sehen, ob er sich nicht auch schon auf dem früher von mir eingeschlagenem Wege darstellen liefse. Ich hatte damals nur das leichter schmelzbare Gemenge von 1 Atom kohlensauren Natron und 1 Atom kohlensaurem Kali genommen, ich wandte nun theils blofses kohlensaures Natron oder das noch schwerer schmelzbare kohlensaure Kali an, nahm gröfsere Mengen und liefs, nachdem ich etwas kohlensauren Kalk oder Chlorcalcium zugesetzt hatte, und die Masse einige Zeit bei strenger Hitze in vollkommnen Flufs erhalten war, die Masse nur sehr langsam erkalten. Beim Auflösen der erkalteten Masse in kaltem Wasser sah ich unter dem Mikroskop aber auch nur kleine Kugeln von amorphem kohlensauren Kalk und keine Rhomboëder, die wohl bei längerem Stehen in der Flüssigkeit, durch Umänderung der kleinen Kugeln sich auch jetzt bildeten, aber nicht ursprünglich da waren. Es war mir aber nun nicht möglich durch Auflösung der geschmolzenen Masse in heifsem Wasser Aragonit zu bilden; auch hier zeigten sich sogleich beim Auflösen untersucht kleine Kugeln, die durch weitere Erhitzung sich sehr bald in Rhomboëder umänderten, und doch lieferte ein Gegenversuch, wo ich kohlensaures Kali-Natron nahm und die geschmolzene Masse sehr schnell erkaltete und in heifsem Wasser auflöste, sogleich kleine Prismen von Aragonit. Dieser Unterschied ist da, ob er nun darin zu suchen sey, dafs die kleinen Kugeln wirklich Rhomboëder waren, die nur unter dem Mikroskop nicht zu erkennen waren, oder der bei zu grofser Hitze ausgeschiedene amorphe kohlensaure Kalk sich bei der Auflösung in heifsem Wasser nicht mehr in Aragonit, sondern nur in Kalkspath umändert, mufs ich dahin gestellt seyn lassen.

V. *Ueber die Diathermansie trockner und feuchter Luft; von G. Magnus.*

Zu meinem Bedauern sehe ich mich genöthigt auf einen Gegenstand zurück zu kommen, der nicht von hinreichender Bedeutung ist um eine wiederholte Behandlung zu rechtfertigen. Allein da die Methode, welche ich zur Bestimmung des Durchgangs der Wärme durch gasförmige Substanzen benutzt habe, angegriffen worden ist, da behauptet worden, dafs sie keine zuverlässigen Resultate liefern könne, so hielt ich es um so mehr für Pflicht, dieselbe nochmals zu prüfen, als Hr. Tyndall bei meiner Anwesenheit in London im vergangenen Herbst die Güte hatte, mir einige nach seiner Methode ausgeführte Versuche zu zeigen, welche mit den von mir angestellten im Widerspruch zu stehn schienen.

Bekanntlich findet eine Differenz zwischen den Resultaten, welche Hr. Tyndall für die Absorption der strahlenden Wärme erhalten hat und den von mir gefundenen statt. Zwar haben wir beide, unabhängig von einander, nach zwei ganz verschiedenen Methoden, für fast alle Gase Werthe gefunden, die so weit mit einander übereinstimmen, als man es bei Messungen der Art erwarten kann, für die Absorption der trocknen Luft, im Vergleich zu dem luftverdünnten Raume, ist dagegen von mir ein viel gröfserer Werth erhalten worden, als von Hrn. Tyndall. Besonders aber weichen unsere Beobachtungen für die mit Wasserdampf bei gewöhlicher Temperatur gesättigte Luft von einander ab. Denn während ich einen sehr kleinen Unterschied in dem Vermögen die Wärme durchzulassen zwischen trockner und feuchter Luft beobachtet habe, findet Hr. Tyndall[1]) die Absorption durch feuchte Luft so grofs, dafs wenn die durch trockne Luft gleich Eins ge-

1) *Phil. Transactions for* 1862 *p.* 89.

setzt wird, die der nicht getrockneten Luft des Laboratoriums war:

am	23.	October	1861	gleich	63
»	24.	»	»	»	62
»	29.	»	»	»	65
»	31.	»	»	»	56
»	1.	November	»	»	50
»	4.	»	»	»	58
»	8.	»	»	»	49
»	12.	»	»	»	62.

Hr. Tyndall benutzt bei seiner Methode zwei Wärmequellen, welche den beiden Seiten der mit ihren konischen Reflectoren versehenen Thermosäule gegenüber stehen: sie werden so lange verändert bis die Erwärmung beider Seiten der Säule gleich und folglich das Galvanometer nicht abgelenkt ist. Um diefs zu erreichen befindet sich vor der einen Wärmequelle, welche man die compensirende nennen kann, und die aus einem mit kochendem Wasser gefüllten Würfel besteht, ein Schirm aus zwei parallelen Blechplatten, durch dessen Verschiebung die auf die Säule fallende Wärmemenge so regulirt wird, dafs sie der, zu der entgegengesetzten Seite gelangenden, stets gleich ist.

Zwischen der Thermosäule und der Hauptwärmequelle, welche aus einer durch eine Gasflamme bis etwa 300° C. erhitzten Kupferplatte besteht, befindet sich die Versuchsröhre, die an ihren beiden Enden durch Steinsalzplatten verschlossen werden kann und dann entweder luftleer oder mit den zu untersuchenden Gasen oder Dämpfen gefüllt, angewendet wird. Sie ist aber auch von Hrn. Tyndall [1]) benutzt worden um ohne Anwendung von verschliefsenden Platten die Absorption von trockner und feuchter Luft zu vergleichen, indem diese Luftarten an dem einen Ende in die Röhre einströmten, während das andere mit einer Luftpumpe in Verbindung stand. Bei diesem letzteren Verfahren erhielt Hr. Tyndall Ausschläge von etwa 30° an seinem

1) *Phil. Transactions for* 1862 *p.* 92.

Galvanometer, wenn er feuchte Luft durch die Röhre strömen liefs, wogegen trockne Luft die Nadel wieder auf 0° zurückbrachte.

Dieser Versuch schien mir entscheidender zu seyn als alle andern bei denen Steinsalzplatten angewendet wurden, und ich bin deshalb Hrn. Tyndall zu grofsem Danke verpflichtet für die Zuvorkommenheit mit welcher er mir denselben gezeigt hat. Die Nadel schlug 30° bis 40° aus; ob beim Durchleiten von trockner oder von feuchter Luft, erinnere ich mich nicht, auch wurde nicht beobachtet, welche von beiden Wärmequellen das Uebergewicht hatte. Das Resultat dieses Versuches war mir so auffallend, so wenig in Uebereinstimmung mit dem was ich auf anderm Wege gefunden, dafs ich nach Hause zurückgekehrt, ihn zu wiederholen beschlofs.

Bei meinen früheren Versuchen hatte ich mich eines Galvanometers mit astatischer Doppelnadel bedient, weil die Spiegelgalvanometer, wie sie gewöhnlich angewendet werden, eine zu grofse Richtkraft besitzen um durch schwache Ströme, wie die thermoelectrischen, hinreichend abgelenkt zu werden. Da indefs die Nadelgalvanometer den Nachtheil haben, dafs ihre Angaben nur innerhalb weniger Grade den Stromstärken proportional sind, und bei gröfseren Ablenkungen jede kleinste Veränderung derselben einem bedeutenden Unterschiede in der Stromstärke entspricht, so habe ich die Empfindlichkeit des Spiegelgalvanometers dadurch gesteigert, dafs die Richtkraft desselben durch Anbringung eines zweiten, dem ersten ganz ähnlichen und mit diesem, nach dem Princip der astatischen Nadeln verbundenen Magneten vermindert wurde.

Das so construirte Galvanometer ist in Fig. 1 Taf. VIII abgebildet. Es besteht aus zwei parallelstehenden Drahtspiralen *gg*, deren jede 94 Drahtwindungen enthält; *a* ist der im Innern dieser Spiralen befindliche kreisförmige Spiegel aus Stahl, der zugleich Magnet ist. Zwischen diesem und den Spiralen befindet sich ein 60^{mm}, breiter und 30^{mm} dicker Kupferring *kk*, der als Dämpfer wirkt. Derselbe

trägt das zwischen den Spiralen hindurchgehende Röhrchen *cs*, auf dem das cylindrische Gefäfs *qq* aus Messing befestigt ist, in welchem sich ein zweiter kreisförmiger Magnet *b* befindet, von ganz gleichen Dimensionen wie der Spiegel *a*, mit dem er durch den Drath *ab* in der Art fest verbunden ist, dafs beide in derselben Ebene liegen und ihre horizontalen magnetischen Axen entgegengesetzt gerichtet haben. Sie hängen an einem, durch die Röhre *RR* gehenden Coconfaden, von 0,3 Meter Länge. Um dieselben, nachdem sie aufserhalb des Galvanometers bis zu dem geeigneten Grade astatisch gemacht worden sind, einführen zu können, ist der Kupferring *kk* bis zur Hälfte seiner Dicke in verticaler Richtung eingeschnitten. Die Dämpfung leidet hierdurch bei der grofsen Dicke des Ringes nicht. Es versteht sich übrigens von selbst, dafs das System dieser Spiegel nicht ganz astatisch seyn darf, man braucht ihm jedoch nur so viel Richtkraft zu lassen, dafs es sich stets wieder in die Richtung des magnetischen Meridians stellt. Die Ruhelage desselben bleibt nicht constant. Abgesehen von andern störenden Ursachen, z. B. der Torsion des Fadens, veranlafst auch die tägliche Variation des Erdmagnetismus eine Veränderung der Stellung. Denn wenn das Fernrohr, mit der unter demselben befindlichen Scala zwei Meter von dem Spiegel entfernt steht, so entspricht jede Veränderung von einem Millimeter in der Lage des Bildes 51 Bogen-Sekunden in der Lage des Spiegels, es bewirkt daher die tägliche Veränderung der Intensität des Erdmagnetismus, welche mehrere Minuten beträgt, eine sehr merkliche Veränderung in der Lage des Spiegels. Dadurch entsteht indefs kein Nachtheil, vorausgesetzt dafs nur die unmittelbar auf einander folgenden Beobachtungen als zu einander gehörig betrachtet werden, wobei nicht unberücksichtigt bleiben darf, dafs die beobachteten Ablenkungen keinen absoluten, sondern nur einen relativen Werth haben. Sie sind aber stets den Stromintensitäten proportional, auch wenn sie ein Paar hundert Millimeter betragen. Diese Proportionalität verbunden mit der grofsen Sicherheit, welche die

Ablesung mittelst des Fernrohrs gewährt, machen dies Instrument für thermoelektrische Versuche besonders geeignet.

Bei der Wiederholung des Tyndall'schen Versuchs, wurde ein so construirtes Galvanometer angewendet. Für beide Wärmequellen wurden geschwärzte Gefäfse mit kochendem Wasser benutzt, in denen, zur Vermeidung des störenden Einflusses der heizenden Flammen, das Wasser durch eingeleitete Dämpfe im Kochen erhalten wurde. Um die Gefäfse vor zufälligen Abkühlungen zu schützen, war jedes von beiden mit einem Kasten aus Pappe umgeben, in dem sich aufser der Oeffnung, aus welcher die Wärmestrahlen hervorgingen, nur in der Decke eine kleine Oeffnung befand. Der Schirm der compensirenden Wärmequelle war innerhalb ihres Kastens angebracht. Die Kochapparate zur Erzeugung der Dämpfe standen aber aufserhalb dieser Kästen. Von beiden Quellen gelangten die Strahlen durch Röhren, die an beiden Enden offen waren, zu der auf beiden Seiten mit ihren conischen Reflectoren versehenen Thermosäule.

Die Versuchsröhre, welche eine Länge von 0,66 M. hatte, war in der Nähe ihrer beiden Enden mit seitlichen Oeffnungen versehen. Die eine derselben stand in Verbindung mit der Luftpumpe, durch die andere wurde Luft mittelst eines Blasebalgs in die Röhre gedrückt. Diese Luft konnte, ganz ähnlich wie bei den Versuchen des Hrn. Tyndall, entweder trocken oder mit Feuchtigkeit gesättigt angewendet werden, indem sie vor ihrem Eintreten in die Versuchsröhre entweder durch mehrere Röhren mit Chlorcalcium oder mit Glasstücken ging die mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet waren, oder indem sie durch Röhren ging, die mit Wasser befeuchtete Glasstücke enthielten.

Mit dieser Vorrichtung bekam ich beim Einblasen von trockner oder feuchter Luft Ausschläge des Galvanometers, welche den von Hrn. Tyndall angegebenen entsprachen; aber ich erhielt sie nicht immer, und was mich dabei besonders überraschte, der Ausschlag der Nadel entsprach nicht einer Absorption der Wärme beim Durchgange durch

die feuchte Luft, sondern gerade entgegengesetzt zeigte sich, wenn feuchte Luft durch die Röhre ging, eine stärkere Erwärmung der der Röhre zugewandten Seite der Säule. Zur Aufklärung der erwähnten Unsicherheit des Versuches, habe ich viele hundert Mal das abwechselnde Einblasen von trockner und feuchter Luft wiederholt aber auch nicht ein einziges Mal hat der Ausschlag einer stärkeren Absorption durch feuchte Luft entsprochen.

Es würde unpassend seyn, die vielen Versuche zu erwähnen, welche unternommen wurden, theils um Herr der Erscheinung zu werden, theils um den auffallenden Widerspruch mit dem Resultate, welches Hr. Tyndall aus seinem Versuche gezogen, zu beseitigen. Ich fand zunächst, dafs nur wenn die Luft mit einer gewissen Kraft eingeblasen wurde, die Ablenkung erfolgte. Es stellte sich ferner heraus, das bei fortdauerndem Einblasen der Luft, das Galvanometer nicht fortdauernd abgelenkt blieb, sondern allmählich in die Gleichgewichtslage zurückkehrte. Daraus ergab sich, dafs die Luft nicht durch Absorption die Ablenkung bewirke. Ich vermuthete dafs vielleicht Feuchtigkeit auf der innern Röhrenwand verdichtet würde, und dafs dadurch eine Erwärmung einträte, doch ergab sich auch diefs als unrichtig, dagegen schien eine auf der Oberfläche der Säule selbst stattfindende Absorption die Erscheinung zu veranlassen.

Wird nämlich Luft seitlich in die Röhre eingeblasen, so entweicht der gröfste Theil derselben an dem Ende, in dessen Nähe das Einblasen stattfindet; aber auch an dem entgegengesetzten Ende bewegt sich die Luft aus der Röhre heraus. Man kann diefs sehr bestimmt beobachten indem man eine kleine Flamme vor die Oeffnungen der Röhre bringt. Ist die Luftpumpe an dem entfernteren Ende seitlich angebracht, so bewirkt diese dafs die Luft weniger stark und nicht ganz continuirlich entweicht; allein wenn der Druck unter dem sie in die Röhre gelangt, hinreichend ist um sie überhaupt noch an dem entfernteren Ende heraus zu bewegen, so vermag die Luftpumpe nicht diese Be-

wegung zu beseitigen, dazu wirkt sie weder continuirlich noch stark genug. Die heraustretende Luft setzt ihren Weg fort und gelangt, selbst wenn die Säule ziemlich entfernt steht, zunächst in den conischen Reflector und so zur Säule selbst.

Ist nun die Luft mit Wasserdampf gesättigt, so wird dieser, wie es scheint, an der Oberfläche der Säule verdichtet, dadurch entsteht eine Erwärmung, und das Galvanometer wird abgelenkt. Ist die Luft aber trocken, so nimmt sie die von der Säule vorher verdichteten Dämpfe auf und es entsteht durch die Verdunstung eine Abkühlung.

Aus dieser Erklärung der Erscheinung ergiebt sich unmittelbar, weshalb das Galvanometer allmählich in seine Gleichgewichtslage zurückkehrte, selbst wenn mit dem Einblasen der gesättigten Luft unausgesetzt fortgefahren wurde. Wenn nämlich so viel Wasserdampf verdichtet ist, dafs keine fernere Verdichtung mehr stattfinden kann, so wird auch keine Wärme mehr erzeugt, und die im Beginn der Absorption entstandene wird allmählich wieder abgegeben. Ebenso hört, wenn trockne Luft eingeblasen wird, die Verdunstung auf, so bald alle Feuchtigkeit fortgenommen ist, und da keine neue Erkaltung stattfindet, nimmt die Säule allmählich die Temperatur der Umgebung wieder an, auch wenn die trockne Luft unausgesetzt in die Röhre eingeblasen wird.

Hört man aber mit dem Einblasen der einen oder der andern Luftart auf, so weicht das Galvanometer nach der entgegengesetzten Seite ab, weil wenn feuchte Luft eingeblasen war, nun das absorbirte Wasser wieder verdunstet, und wenn trockne eingeblasen worden, das verdunstete Wasser wieder absorbirt wird.

Es ist wohl kaum nöthig zu erwähnen, dafs die Verdunstung und Absorption, um so rascher erfolgen und daher die Ausschläge des Galvanometers um so gröfser sind, je gröfser der Druck ist, unter welchem die Luft in die Versuchsröhre eingeblasen wird, so wie dafs der Ausschlag

gröfser ausfällt, wenn das Einblasen an dem der Säule zunächst befindlichen Ende der Röhre stattfindet.

Wenn die Verdichtung und die Verdunstung des Wasserdampfs die Ursache der Ablenkung des Galvanometers war, so mufste dieselbe auch erfolgen wenn die Wärmequellen ganz fortgelassen wurden. Diefs ist auch in der That der Fall gewesen, und dadurch ist entschieden dafs die Absorption der Wärmestrahlen hierbei gar nicht in Betracht kommt.

Viel stärker aber wurden die Ausschläge wenn man die Röhre ganz fortliefs und die Luft direct in den Reflector der Säule, oder gegen die Säule selbst bliefs. Dann schlug der Spiegel des oben erwähnten Galvanometers so stark aus, dafs die Scale gar nicht mehr sichtbar war, und auch mit dem früher von mir benutzten Nadelgalvanometer wurden Ausschläge erhalten, welche die Nadel bis an die Hemmung trieben.

Es versteht sich von selbst, dafs die gegen die Säule geblasene Luft die Temperatur derselben haben mufs.

Wurde der Kienrufs von der geschwärzten Säule entfernt, so wurden ganz analoge, nur weniger starke Ausschläge erhalten. Ebenso fanden bei Anwendung verschiedener Ueberzüge ähnliche Wirkungen statt.

Aus diesen Versuchen geht hervor, wie wenig die, durch die offene Röhre strömende Luft sich zu Versuchen über ihr Absorptionsvermögen eignet.

Gern würde ich über die Vorwürfe fortgehen, welche Hr. Tyndall der von mir angewandten Methode zur Bestimmung der Absorption der Wärmestrahlen durch gasförmige Substanzen [1]) gemacht hat; allein ich mufs befürchten dafs mein Schweigen so gedeutet werde, als ob ich jene Vorwürfe für begründet erachte, was in der That nicht der Fall ist.

Besonders ist an dieser Methode getadelt worden, dafs die zu untersuchende Gasart mit der Wärmequelle in un-

1) Pogg. Ann. Bd. CXII, S. 516.

mittelbarer Berührung ist. Dadurch werde diese, wie Hr. Tyndall behauptet, abgekühlt und zwar in verschiedenem Maafse durch die verschiedenen Gase und durch den leeren Raum. Zur Begründung dieser Behauptung führt Hr. Tyndall einen Versuch an [1]), bei welchem die Vorkammer seines Apparates mit Luft erfüllt eine viel geringere Wirkung auf die Thermosäule hervorbrachte, als wenn sie wie gewöhnlich luftleer angewendet wurde.

Jene Vorkammer aber besteht aus einem horizontalen Cylinder, der an dem einen Ende erwärmt wird, während die ganze Cylinderfläche von fliefsendem Wasser umgeben ist, um sie kalt zu erhalten. Dafs unter solchen Bedingungen Luftströmungen stattfinden müssen, und dafs diese eine Abkühlung veranlassen, hat wohl Niemand bezweifelt. Bei meinem Apparat geschieht die Erwärmung von oben. Dabei können keine Strömungen der Luft im Innern eintreten, es sey denn, dafs seitliche Abkühlungen oder Erwärmungen hinzukommen. Das Wesentliche an dem Apparate ist die Erwärmung von oben, diese darf deshalb bei seiner Beurtheilung nicht unberücksichtigt bleiben.

Ich habe dem früher von mir benutzten, und in Pogg. Ann. Bd. CXII, S. 516 beschriebenen Apparat eine etwas andere Einrichtung gegeben. Dieselbe ist aus der Abbildung Fig. 2 Taf. VIII leicht ersichtlich. Sie gestattet das Rohr *RR*, das zur Aufnahme der zu untersuchenden Gasart bestimmt ist, aus verschiedenen Glasröhren *RA*, *BC*, *DR* zusammenzusetzen und durch Einschalten von Steinsalz oder anderen diathermanen Platten in Abtheilungen von verschiedener Länge zu trennen. Jede einzelne Abtheilung kann luftleer gemacht und mit einer beliebigen Gasart gefüllt werden. Auch können solche Gasarten, welche die Luftpumpe angreifen, durch jede beliebige Abtheilung hindurch geleitet werden, um die darin vorhandene Luft zu verdrängen. In dem unteren, etwas weiteren Theile *EF* befindet sich die mit ihrem conischen Reflector *ab* versehene Thermosäule *ac*. Die Drähte derselben gehen iso-

1) *Phil. Transc. for* 1862, *p.* 93.

lirt durch die Messingplatte *FF*, welche die Röhre unten verschliefst. Da wo sie aus dieser Platte hervorkommen, sind sie mit Caoutchouc umgeben, ebenso wie auf der ganzen Länge durch das Wasser *MN*, welches den untern Theil des Apparates umgiebt und beständig auf 15° C. erhalten wird.

Um die einzelnen Röhren leicht mit einander verbinden zu können, sind sie an jedem Ende mit einer messingenen Fassung versehen, die einen hervorstehenden Rand hat. Mit diesen ganz eben geschliffenen und mit ganz wenig Fett versehenen Rändern werden die Röhren aufeinander gestellt; auf jede von beiden Fassungen wird sodann ein hufeisenförmiges, starkes Stück Messing geschoben, das gegen den hervorstehenden Rand drückt, und indem je zwei dieser hufeisenförmigen Stücke durch drei Schrauben genähert werden, pressen sie die Ränder der Fassungen fest gegeneinander. Soll eine Steinsalzplatte eingeschaltet werden, so bringt man sie zwischen die ganz dünn mit Fett bestrichenen Ränder zweier Röhren. Dazu ist jedoch erforderlich, dafs die Platte eben und parallel geschliffen ist.

Um einen Schirm im Innern der Röhre anwenden zu können, wird der viereckige Kasten *PP* aus Messing eingeschaltet. Derselbe enthält zwei aus doppelten Blechplatten bestehende Klappen, welche um Axen drehbar sind, die aus der einen Wand des Kastens, in der sie luftdicht eingeschliffen sind, hervorragen. Durch diese Axen können die Klappen von aufsen geöffnet und vertical gestellt werden, so dafs sie alle Wärmestrahlen durchlassen. Ebenso können sie geschlossen d. i. in die horizontale Lage gebracht werden, wo dann keine Strahlen durchgehen.

Wurde eine Steinsalzplatte bei *SS* eingeschaltet, und der obere 0,15 Meter hohe Raum abwechselnd leer und mit Luft erfüllt angewendet, während die Röhren *BF* unterhalb der Platte mit trockner Luft unverändert gefüllt blieb, so war die Wirkung auf die Thermosäule in beiden Fällen ganz dieselbe. Diesen Versuch habe ich wiederholt angestellt. Er widerlegt wie ich glaube die Behauptung des

Hrn. Tyndall, dafs die zu untersuchende Luft mit der Wärmequelle nicht in Berührung sein dürfe.

Die unter der geheitzten Fläche befindliche Luft könnte eine gröfsere Abkühlung als der leere Raum nur in Folge von Leitung bewirken. Diese aber ist, wie ich gezeigt habe, bei allen Gasarten, mit Ausnahme des Wasserstoffs, so gering, dafs durch den mit Gas gefüllten Raum die Wärme weniger fortgepflanzt wird, als durch den leeren Raum, woraus hervorgeht dafs die Wirkung der Leitung der Gase so gering ist, dafs sie gegen die der Absorption ganz verschwindet. Hiervon könnte höchstens der Wasserstoff eine Ausnahme machen. Doch ist selbst bei diesem die Abkühlung die er durch Leitung bewirkt so gering, dafs sie bei dem beständig auf der Temperatur des kochenden Wassers erhaltenen Gefäfse gar nicht in Betracht kommt.

Herr Tyndall leugnet die Leitung der Wärme durch das Wasserstoffgas. Die Gründe, welche er gegen dieselbe anführt, sind mir nicht ganz verständlich. Das Factum aber welches allein beweisend für die Leitung ist, hat Hr. Tyndall nicht in Betracht gezogen. Durch alle übrigen Gase nämlich pflanzt sich die Wärme, wie schon erwähnt, in einem von oben erwärmten Raume schlechter fort, als durch das Vacuum. Durch Wasserstoff allein geschieht die Fortpflanzung besser als durch den leeren Raum. Da nun der Wasserstoff nicht mehr Wärmestrahlen hindurchläfst als die atmosphärische Luft, da aufserdem, auch wenn seine Bewegung durch dazwischen gebrachte Eiderdaunen gehindert wird, die Fortpflanzung besser als im leeren Raume und den andern Gasen geschieht, so kann diese bessere Fortpflanzung nur auf Leitung beruhen.

Herr Tyndall wirft dem von mir angewandten Apparate ferner vor, dafs die Säule innerhalb der Versuchsröhre angebracht sey. Er führt einen Versuche an, bei welchem er eine Säule so in der Wand einer Röhre eingekittet hatte, dafs ihre eine Seite sich innerhalb, die andere aufserhalb der Röhre befand. Wenn alsdann die Luft ausgepumpt wurde, so entstand ein sehr bedeutender Strom.

Diefs Resultat war vorher zu sehen. Aber ich kann hinzufügen, auch wenn die Säule ganz innerhab der Röhre sich befindet, entsteht ein Strom beim Auspumpen der Luft, weil beide Seiten der Säule und die in ihrer Nähe befindlichen Theile des Apparates nicht in gleicher Weise erkalten. Nach einiger Zeit ist indefs jeder Strom verschwunden, besonders wenn der dieselbe umgebende Theil der Versuchsröhre mit Wasser von constanter Temperatur umgeben ist, wie diefs bei dem von mir benutzten Apparate stets der Fall war.

Liegt die Säule aufserhalb der Versuchsröhre, so erkaltet diese letztere, wenn sie leer gepumpt wird, ebenso wie wenn die Säule sich in ihr befindet; allein diese Erkaltung wirkt auf die aufsen angebrachte Säule kaum merklich ein, was beweist, dafs die Empfindlichkeit des Apparates jetzt viel geringer ist, als in dem Falle, wo die Säule sich ganz im Innern befindet. Diese geringere Empfindlichkeit entsteht dadurch, dafs die Steinsalzplatte, welche die Röhre verschliefst, je nach ihrer Dicke und Klarheit einen nicht unbedeutenden Theil der Wärme absorbirt. Wendet man, wie bei dem Apparate des Hrn. Tyndall, zwei Steinsalzplatten an, so ist die Empfindlichkeit noch geringer.

Ich habe bei Anwendung von zwei Steinsalzplatten auch mit meinem Apparat einen kaum wahrnehmbaren Unterschied in dem Durchgange der Wärme durch den luftleeren und den mit trockner Luft gefüllten Raum gefunden. Ganz entsprechend den Angaben des Hrn. Tyndall. Allein ohne Steinsalzplatten zeigt sich der Unterschied sehr bestimmt. Er ist, wie ich mich bei Anwendung des erwähnten Galvanometers überzeugt habe, nicht ganz so grofs wie ich früher [1]) angegeben, aber er beträgt jedenfalls mehrere Procente.

Für alle Gase mit Ausnahme der atmosphärischen Luft in ihrem trocknen und feuchten Zustande, stimmen die Werthe, welche Hr. Tyndall gefunden hat, mit den meinigen so weit überein, wie es bei dergleichen Messungen zu erwar-

1) Pogg. Ann. Bd. CXII.

ten ist. In keinem Falle kann daher die von mir benutzte Methode mit solchen Mängeln behaftet seyn, wie sie Hr. Tyndall ihr vorwirft; denn wenn diese begründet wären, so müfsten die Bestimmungen aller Gase fehlerhaft seyn. Es mufs deshalb eine andere Ursache vorhanden seyn, welche bei der Bestimmung der Absorption der feuchten Luft einen besondern Einflufs übt. Es scheint aufser Zweifel, dafs diese Ursache in der Anwendung der Steinsalzplatten zu suchen ist.

Wurde die Absorption der trocknen und der mit Wasserdampf gesättigten Luft ohne Anwendung von Steinsalzplatten mit einander verglichen, so ergab sich ein sehr geringer Unterschied zwischen beiden, der stets weniger als 1 Proc. betrug. Bei Anwendung von Steinsalzplatten war er bedeutend gröfser, und wenn die feuchte Luft längere Zeit durch die Röhre geleitet wurde, so erlangte er einen Werth ähnlich wie der, den ich früher [1]) angegeben habe.

Aufser dem Nachtheil, welchen die Steinsalzplatten wegen ihrer hygroskopischen Eigenschaft für die Methode des Hrn. Tyndall veranlassen, führt diese noch eine andere Schwierigkeit mit sich. Hr. Tyndall erhält die Werthe für das Absorptionsvermögen der verschiedenen Gase, indem zunächst die compensirende Wärmequelle so regulirt wird, dafs die Strahlung durch die leergepumpte Versuchsröhre keine Ablenkung des Galvanometers hervorbringt, und dann die Ablenkung von trockner Luft bestimmt wird. Dieser für die trockne Luft erhaltene Werth bildet die Einheit bei der Bestimmung der übrigen Gase, die alle in ähnlicher Weise mit dem leeren Raum verglichen werden. Je kleiner daher der Unterschied zwischen dem leeren Raum und der trocknen atmosphärischen Luft gefunden wird, um so gröfser fällt das Absorptionsvermögen der übrigen Gase aus. Wenn daher jener Unterschied gleich Null wäre, so würde die Absorption aller andern Gase gleich unendlich seyn.

1) Pogg. Ann. Bd. CXIX, S. 635.

Bei der von mir angewandten Methode sind die Bestimmungen ganz unabhängig von der Vergleichung zwischen dem lufterfüllten und dem luftleeren Raume. Denn es wird jedesmal zunächst die Ablenkung durch die mit atmosphärischer Luft, und sodann durch die zu untersuchende Gasart oder durch die leere Röhre bestimmt, so dafs man jedesmal die unter gleichen Umständen für beide erhaltenen Werthe unmittelbar vergleichen kann.

VI. *Experimentelle Bestimmung der Geschwindigkeit des Lichts; Beschreibung des Apparates; von Hrn. L. Foucault.*

(*Compt. rend. T. LV, p.* 792.

Ungeachtet der Beschränkung des Raumes und der Nichtgestattung von Figuren werde ich versuchen, die Haupttheile des Apparats zu beschreiben, mittelst dessen ich über die Lichtgeschwindigkeit einen, von dem bisher angenommenen so verschiedenen Werth erhalten habe [1]).

Dieser Apparat besteht aus: 1) Einem mikrometrischen Sehzeichen, licht ausgeschnitten aus der Oberfläche einer versilberten Glasplatte, — 2) Einem rotirenden Spiegel, auf der Axe einer kleinen Luftturbine stehend, — 3) Einem Gebläse von constantem Druck, — 4) Einem achromatischen Objectiv, — 5) Einer ungeraden Anzahl von sphärischen Hohlspiegeln aus versilbertem Glase, — 6) Einer geneigten Glasplatte für partielle Reflexion, — 7) Einem Mikroskop mit Mikrometer, — 8) Einem kreisrunden Schirm in Form eines gezahnten Rades und durch ein chronometrisches Räderwerk in Bewegung gesetzt.

Ich werde zunächst den ruhenden Apparat beschreiben.

1) Vergl. S. 485 dieses Bandes d. Ann. P.

Ein Bündel Sonnenlicht, horziontal reflectirt von einem Heliostat, fällt auf ein mikrometrisches Sehzeichen, bestehend aus einer Reihe lothrechter Striche, die 0,1 Mllm. von einander entfernt sind. Dieses Sehzeichen ist bei dem Versuch das eigentliche Grundmaafs; es wurde von Hrn. Froment mit vieler Sorgfalt getheilt. Die durch diese Ursprungs-Ebene gegangenen Strahlen fallen, nachdem sie 1 Meter durchlaufen haben, auf den drehbaren Planspiegel, woran sie eine erste Reflexion erleiden, welche sie auf einen 4 Meter entfernten Hohlspiegel schickt. Zwischen diesen beiden Spiegeln und möglichst nahe am Planspiegel befindet sich das Objectiv, welches einerseits das virtuelle Bild des Sehzeichens und andrerseits den Hohlspiegel in seinen beiden conjugirten Brennpunkten hat. Sind diese Bedingungen erfüllt, so wird das Lichtbündel, nachdem es durch das Objectiv gegangen ist, ein Bild vom Sehzeichen auf der Oberfläche des ersten Hohlspiegels erzeugen.

Von da reflectirt sich das Bündel ein zweites Mal in ziemlich schiefer Richtung, um den drehbaren Spiegel zu vermeiden, von welchem es in gewissem Abstande ein Bild im Raume erzeugt. An dem Orte, wo dieses Bild entsteht, stellt man einen zweiten Hohlspiegel auf, so orientirt, dafs das Bündel, nach nochmaliger Reflexion nahe zum ersten Hohlspiegel zurückgeht und daselbst ein zweites Bild vom Sehzeichen erzeugt; dieses wird von einer dritten Hohlfläche aufgenommen und so fort bis zur Erzeugung eines letzten Bildes vom Sehzeichen an der Oberfläche eines letzten Hohlspiegels von ungerader Ordnungszahl. Ich habe solchergestallt bis fünf Spiegel anwenden können, die eine Linie von 20 Meter Länge verstatten.

Der letzte dieser Spiegel, getrennt von dem vorletzten, der ihm gegenüber steht, durch einen Abstand von 4 Metern, der seinem Krümmungshalbmesser gleich ist, schickt das Bündel genau in sich selbst zurück, eine Bedingung, welche man sicher erfüllt, indem man an der Oberfläche des gegenüberstehenden Spiegels das hingehende Bild mit dem hergehenden überdeckt. Ist diefs geschehen, so ist man gewifs,

dafs das Bündel durch die ganze Spiegelreihe zurückläuft, zum Planspiegel des Rotationsapparats und von da zum Sehzeichen hin, Punkt für Punkt, wie es eingetreten ist.

Es gelingt, diesen Rückgang der Strahlen zu bestätigen und sich ein zugängliches Bild zu verschaffen, indem man durch partielle Reflexion an einem unter 45° geneigten Glase einen Theil des Bündels ablenkt und mit einem schwachen Mikroskop untersucht. Dieses letztere, welches den zu astronomischen Beobachtungen gebräuchlichen mikrometrischen Mikroskopen ganz ähnlich ist, bildet mit dem Sehzeichen und dem geneigten Glase ein sehr fest verbundenes System.

In dem eben beschriebenen Apparat nimmt das reelle zum Mikroskop zurückgesandte Bild, welches von den rücklaufenden, partiell reflectirten Strahlen erzeugt wird, gegen das Glas und gegen das Sehzeichen selbst eine bestimmte Lage ein. Diese Lage ist genau die des virtuellen Bildes von dem durch Reflexion in der Ebene des Glases gesehenen Sehzeichen. Wenigstens findet diefs statt, so lange der Apparat in Ruhe ist. Wenn aber der Spiegel rotirt, so ändert das Bild seinen Ort, weil während der Zeit, welche das Licht zur Duchlaufung der zwei Mal gebrochenen Linien zwischen den Hohlspiegeln gebraucht, der Spiegel fortfährt sich zu drehen, und die Strahlen bei ihrer Rückkehr ihn nicht mehr unter derselben Incidenz treffen, wie im Moment der Ankunft. Daraus folgt, dafs das Bild im Sinne der Bewegung des Spiegels verschoben wird und diese *Verschiebung* mit der Rotationsgeschwindigkeit zunimmt; sie wächst auch offenbar mit der Länge der Bahn und mit dem Abstand des Sehzeichens vom rotirenden Spiegel. Die Art, wie alle diese Gröfsen auf den Versuch einwirken, so wie die Lichtgeschwindigkeit selbst, wird durch eine sehr einfache Formel ausgedrückt, die ich schon früher aufgestellt habe und hier also nur zu wiederholen brauche.

Nennt man V die Lichtgeschwindigkeit, n die Anzahl der Umdrehungen des Spiegels in der Sekunde, l die Länge der gebrochenen Linie zwischen dem rotirenden Spiegel

und dem letzten Hohlspiegel, r den Abstand des Sehzeichens vom rotirenden Spiegel und d die beobachtete Verschiebung, so findet man bei der Einrichtung des Apparats

$$V = \frac{8\pi n l r}{d},$$

welcher Ausdruck die Geschwindigkeit des Lichtes mittelst der einzeln zu messenden Gröfsen giebt.

Die Abstände l und r werden direct mit einem Lineal oder einem Papierstreifen gemessen und darauf auf die Längeneinheit bezogen. Die Verschiebung d kann mikrometrisch gemessen werden; es bleibt nur noch zu zeigen, wie man die Anzahl n der Umdrehungen des Spiegels in einer Sekunde ermittele.

Zunächst sey gesagt, wie man dem Spiegel eine constante Geschwindigkeit einprägt.

Dieser Spiegel, ein versilbertes Glas von 14 Mllm. Durchmesser, steht direct auf der Axe einer kleinen Luftturbine eines bekannten Systems, das von Hrn. Froment bewundernswürdig ausgeführt ist. Die Luft dazu kommt aus einem Gebläse von hohem Druck, verfertig von Hrn. Cavaillé-Coll, der in der Fabrikation grofser Orgeln einen gegründeten Ruf erlangt hat. Da es darauf ankommt, dafs der Druck eine grofse Beständigkeit habe, so durchstreicht die Luft beim Austritt aus dem Gebläse einen neuerdings von Hrn. Cavaillé erdachten Regulator, in welchem der Druck nicht um 0,2 Mllm. von einer 30 Centm. hohen Wassersäule schwankt. Beim Ausflufs aus den Oeffnungen der Turbine repräsentirt also die Luft eine bewegende Kraft von merkwürdiger Constanz. Andrerseits stöfst der Spiegel, indem er sich beschleunigt, in der umgebenden Luft bald auf einen Widerstand, der für eine gegebene Geschwindigkeit ebenfalls vollkommen constant ist. Zwischen diesen beiden entgegengesetzten Kräften, die dem Gleichgewicht anstreben, kann also der Spiegel nicht verfehlen, eine gleichförmige Geschwindigkeit anzunehmen und zu bewahren. Irgend ein auf den Ausflufs einwirkender Stopfer (obturateur) erlaubt

übrigens, diese Geschwindigkeit innerhalb sehr ausgedehnter Gränzen zu reguliren.

Es erübrigte endlich noch, die Anzahl der Umdrehungen zu zählen oder vielmehr dem Spiegel eine bestimmte Geschwindigkeit einzuprägen. Diefs Problem wurde folgendermaafsen vollständig gelöst.

Zwischen dem Mikroskop und dem partiell reflectirenden Glase befindet sich eine kreisrunde Scheibe, deren fein gezahnter Rand das zu beobachtende Bild übergreift und theilweise verdeckt. Die Scheibe dreht sich gleichmäfsig, so dafs, wenn das Bild in continuirlicher Weise erschiene, die Zähne an dem Umfang, wegen der schnellen Bewegung sich dem Blicke entziehen würden. Allein das Bild ist nicht permanent, es entspringt aus einer Reihe discontinuirlicher Erscheinungen, deren Anzahl gleich ist der der Umdrehungen des Spiegels; und in dem besonderen Falle, wo die Zähne des Schirms auch in derselben Anzahl auf einander folgen, entsteht für das Auge eine leicht erklärliche Täuschung, welche die Zahnung wieder zum Vorschein bringt, wie wenn die Scheibe sich nicht drehte. Gesetzt also, die Scheibe habe n Zähne auf ihrem Umfang und drehe sich einmal in der Sekunde; wenn man nun zugleich die Turbine in Gang setzt und den Ausflufs der bewegenden Luft regulirt, so wird es gelingen, die scheinbare Festigkeit der Zähne aufrecht zu halten und man wird es als sicher annehmen können, dafs dann der Spiegel wirklich n Umdrehungen in der Sekunde macht.

Hr. Froment, der die Turbine machte, war so gut, ein geometrisches Räderwerk zur Bewegung der Scheibe zu construiren. Es ist ein sehr merkwürdiges Uhrwerk, welches das Problem einer gleichförmigen Bewegung für den besonderen Fall, wo keine Arbeit zu leisten ist, auf eine elegante Weise löst. Diefs ist so vollständig gelungen, dafs es mir täglich begegnete, den Spiegel 400 Mal in der Sekunde umzudrehen, und die beiden Apparate während ganzer Minuten bis auf $\frac{1}{1000}$ in Einklang gehen zu sehen.

Obwohl ich indefs hinsichtlich der Zeitmessung jede Sicherheit erlangt hatte, so nahm ich doch mit Erstaunen Unregelmäfsigkeiten in meinen Resultaten gewahr, die nicht im Verhältnifs standen zu der Genauigkeit der Mittel zur Messung. Nach langem Suchen fand ich endlich, dafs die Fehlerquelle in dem Mikrometer lag, das lange nicht den Grad von Genauigkeit besafs, den man ihm beilegen möchte. Um diese Schwierigkeit zu beseitigen, führte ich in das Beobachtungssystem eine Abänderung ein, die endlich auf eine blofse Veränderung der Variabeln hinauslief. Statt die Verschiebung zu messen, wählte ich für dieselbe im Voraus einen bestimmten Werth z. B. 0,7 Mllm. oder 7 ganze Theile des Bildes, und ermittelte experimentell, welchen Abstand das Sehzeichen vom rotirenden Spiegel haben mufste, um diese Verschiebung zu bewirken; die Messungen führten dann auf eine Länge von ungefähr 1 Meter, die letzten Bruchtheile behielten noch eine direct sichtbare Gröfse und gestatteten keinen Fehler mehr.

Auf diese Weise wurde der Apparat von der Hauptursache der Unsicherheit befreit; seitdem stimmen die Resultate innerhalb der Gränzen der Beobachtungsfehler überein und der Mittelwerth fixirt sich der Art, dafs ich die neue Zahl, die mir bis auf ein Geringes die Lichtgeschwindigkeit im (leeren) Raume auszudrücken scheint, nämlich 298000 Kilometer in der Sekunde mittlerer Zeit, mit Vertrauen geben kann.

VII. *Ueber ein Gemsbart-Elektroskop und über Mineral-Elektricität; von F. v. Kobell.*

(Aus den Sitzungsberichten d. bayer. Akad. d. Wiss. 1863. 1.)

Man weifs das Haare durch Reiben oft stark elektrisch werden, und namentlich sind die Katzenfelle dafür bekannt; in einem vorzüglichen Grade aber habe ich diese Eigenschaft an den Haaren gefunden, welche beim Gemsbock im Spätherbst über den Rücken hinstehen und den sogenannten Gemsbart bilden. Diese Haare erreichen bei einem vier- oder mehrjährigen Bock eine Länge von 6 Zoll und darüber; sie sind sehr fein und enden gewöhnlich in eine weifsliche Spitze. Wenn man einige dieser Haare an der Wurzel zusammenfafst und gegen die Spitze zu durch die Finger streicht, so fahren sie weit auseinander; eben so werden sie, doch in viel geringerem Grade, gegenseitig abgestofsen, wenn man den Strich von der Spitze gegen die Wurzel führt. Dabei zeigt eine Untersuchung der entwickelten Elektricität die merkwürdige, im Gebiet dieses räthselhaften Agens übrigens nicht überraschende Erscheinung, *dafs das von der Wurzel gegen die Spitze gestrichene Haar positiv, das von der Spitze gegen die Wurzel gestrichene aber negativ elektrisch wird.* Wegen dieser Eigenthümlichkeit und da solche Haare die an ihnen erregte Elektricität längere Zeit behalten, ferner ihrer Länge und sonstigen physischen Beschaffenheit wegen, eignen sie sich zu einem vortrefflichen Elektroskop [1]), und übertreffen die in der Mineralogie üblichen Haüy'schen Apparate an Empfindkeit und Sicherheit. Zum Gebrauch befestige ich die Haare, eins mit der Wurzel und eins mit der Spitze, an eine Handhabe von Holz, wie man sie als Drahthalter bei Löthrohrproben gebraucht, oder klebe sie mit Wachs an eine Glas-

1) Auch bei anderen Haaren, namentlich Pferdehaaren, habe ich öfters, je nach der Richtung des Streichens, einen Wechsel der Elektricität bemerkt, doch nicht in dem Grade und so constant wie beim Gemsbart.

oder Siegellackstange. Ich will das elektrisirte Haar mit der Spitze nach aufsen *Plus*-(+) *Zeiger* nennen, und das umgekehrte den *Minus*-(—) *Zeiger*.

Wenn die Fläche eines Krystalls durch Reiben, Druck oder Erwärmen elektrisch geworden, so wird nach bekannten Gesetzen, wenn die Fläche + elektrisch, der genäherte + Zeiger (das Haar parallel der Fläche) abgestofsen und beschreibt einen Bogen um die elektrische Fläche, indem er an die benachbarten nicht- oder auch —elektrischen Stellen anschlägt; eben so wird der —Zeiger von einer —elektrischen Fläche abgestofsen. Wenn dieses stattfindet, so ist kein Zweifel über die Art der Elektricität und auch natürlich nicht darüber, dafs der Körper ein Isolator sey (wenn er nämlich unisolirt behandelt wurde). Wird aber einer der Zeiger von der Fläche der Probe angezogen, so kann sie möglicherweise dessen entgegengesetzte Elektricität haben; sie kann aber auch gar nicht elektrisch seyn, daher für diesen Fall beide Zeiger nacheinander anzuwenden sind; werden beide angezogen, so ist die Fläche nicht elektrisch oder der Krystall ein Leiter, welcher vorerst isolirt werden mufs, wenn man seine Elektricität kennen lernen will.

Bei Krystallen, welche durch Erwärmen elektrisch werden, genügt zur Bestimmung der Pole ein einziger Zeiger, wozu der stärker elektrische +Zeiger dem —Zeiger vorzuziehen. Für diese Untersuchung lasse ich den Krystall durch eine federnde Pincette mit zolllangen schmalen Spitzen festhalten. Dergleichen Pincetten (von Stahl) werden von den Blumenmachern gebraucht, und enden in einen cylindrischen Stiel von Holz, welchen ich in eine Korkscheibe einbohre, die in einer Metallkapsel gefafst, an einem Stativ höher und niedriger gestellt werden kann. So gehalten wird der Krystall durch eine kleine Weingeistflamme erwärmt und dann beim Erkalten mit dem Zeiger untersucht, indem man diesen von Zeit zu Zeit durch die Finger streicht. Zur Controle kann man beide Finger gebrauchen. Ich habe diese Art zu untersuchen zweckmäfsiger gefunden, als irgend eine andere, wo der Krystall auf ein Gestell ge-

legt wird. Die Pincette berührt nur eine Paar Punkte am Krystall und kann nach jeder Richtung gedreht werden. Es versteht sich, dafs zu sicheren Versuchen trockene, warme und ruhige Luft nothwendige Bedingung sind [1]).

Ich konnte auf diese Weise die Pole an kleinen Boracit-Würfeln deutlich erkennen, an Nadeln von Skolezit, am Calamin und brasilianischen Topas, wo sich an kurzen Prismen die Seitenflächen beim Erkalten + zeigen, und eben so die scharfen Seitenkanten oder Endpunkte der Makrodiagonale, wie solches auch Hankel, Riefs und Rose beobachtet und letztere für Anhäufungs-Elektricität erklärt haben [2]). Die Prismen des Prehnit von Ratschinges in Tyrol bewegten ebenfalls den + Zeiger von den + elektrischen Seitenflächen nach den — elektrischen basischen Flächen. Da der Krystall zusammengesetzt und das Prisma streifig war, so kann das Abstofsen auch den stumpfen Seitenkanten zugeschrieben werden, welche Riefs und Rose antilog fanden. An kleinen einige Linien grofsen Krystallen zeigten sich die Erscheinungen gewöhnlich constanter und deutlicher als an grofsen.

Krystalle von so starker Elektricität wie die des Turmalins geben an den genannten Zeigern oft noch deutlich die Pole zu erkennen, wenn sie äufserlich auch vollständig erkaltet sind [3]). Für dergleichen kann man zu einem Collegienversuch ein solches Gemshaar mit Wachs auf das Hütchen einer Haüy'schen Nadel so aufkleben, dafs es mit dieser sich rechtwinklich kreutzt. Beim Gebrauche fast man das Hütchen zwischen Daum und Zeigefinger der einen Hand und streicht mit der anderen das Haar einige Male nach den Enden, dann setzt man das Hütchen auf den Stift. Die Messingnadel wird lebhaft bewegt, wenn der elektrische

1) Wer feuchte Hände hat, mufs sich beim Streichen der Zeiger eines Lederhandschuhs bedienen.

2) Pogg. Ann. Bd. 61, (1844) S. 659.

3) Am Turmalin und brasilianischen Topase zeigte sich keine Aenderung des elektrischen Verhaltens, wenn auch die Proben zum Rothglühen erhitzt und in kaltem Wasser abgekühlt worden waren.

Turmalin dem Haare, welches zur Hälfte + zur Hälfte — elektrisch genähert wird, und die Pole können auf dieselbe Weise durch Anziehen und Abstofsen sehr deutlich gezeigt werden.

Dafs die erregbare Doppel-Elektricität eines solchen Haares mit dessen Bau zusammenhängt, geht daraus hervor, dafs sich das Haar von der Wurzel nach der Spitze glatt streicht, umgekehrt aber beim Streichen eine gewisse Rauhheit wahrgenomen wird. Nochmehr aber erhellt dieser Zusammenhang dadurch, dafs ein Haar, wenn es öfters als — elektrisirt gebraucht und dadurch geglättet wurde, den negativen Charakter der Elektricität in den positiven umändert. Es geschieht diefs nach einem angestellten Versuche, wenn es mehr als hundertmal gegen die Wurzel gestrichen wurde, und ist dann als —Zeiger nicht mehr zu gebrauchen und mufs ein frisches angewendet werden. Man kann sich übrigens durch eine geriebene Siegellackstange leicht überzeugen, ob diese Veränderung eingetreten sey; das — elektrische Haar mufs eben so abgestofsen werden, wie der + Zeiger von geriebenem Calcit oder Quarz. Der letztere zeigt keine Veränderung des elektrischen Charakters, wie oft er auch gestrichen werden mag.

Um den elektrischen Zustand eines Isolators oder isolirten Leiters überhaupt zu erkennen, habe ich solche Gemshaare auch versilbert und vergoldet. Das Vergolden ist vorzuziehen und geschieht am besten auf mechanischem Wege, indem man das Haar durch Dammarfirnifs zieht, auf Blattgold legt mit solchem bedeckt, und unter Papier das Gold leicht andrückt, dann trocknen läfst, und die nicht anhaftenden Flitter mit den Fingern sachte abstreift und das Haar etwas quirlt. Man befestigt dann das Haar, welches ich *Fühler* nennen will, auf ein geeignetes Stativ von Holz mit Wachs und giebt ihm eine möglichst horizontale Stellung. Es giebt auch schwache Elektricität an einem genäherten Krystall noch an, von einem stark elektrischen wird es aber schon durch ein momentanes Anschlagen derart geladen, dafs es sogleich wieder abgestofsen wird. Zu

den stark elektrischen Isolatoren gehören manche Varietäten von grofsblättrigem Muskowit, z. B. der von Grafton in New-Hampshire. Zieht man von solchen einen länglichen schmalen Streifen einige Male schnell zwischen Daumen und Zeigefinger durch, so wird das vergoldete Haar beim Annähern oft schon mit der + Elektricität des Glimmens geladen und abdestofsen, *ohne dafs es diesen berührt.* Es kann, auf solche Weise elektrisirt, zur Bestimmung guter Leiter und guter Isolatoren dienen; auf erstere schlägt das angezogene Haar nieder und springt sogleich wieder ab, da es ganz oder gröfstentheils entladen wird; auf letztere schlägt es auch nieder, bleibt aber auf der berührten Fläche liegen (es versteht sich, dafs die genäherten Proben nicht elektrisirt sind). Natürlich kann das vergoldete elektrisirte Haar auch zur Bestimmung der Art der Elektricität an einer elektrisirten Probe gebraucht werden; es verliert aber seinen elektrisirten Zustand schneller als ein geriebenes nicht vergoldetes Haar.

Die Empfindlichkeit des Gemsbart-Elektroskop geht zwar nicht so weit, Pyro-Elektricität am Quarz nachzuweisen, wie sie Hankel, welcher mit einem feinen Bohnenberger'schen Elektroskop beobachtete, angiebt; auch zeigten die von mir untersuchten sibirischen und sächsischen Topase und der Sphen mit demselben keine merkliche Elektricität; den Zwecken der Mineralogie, durch das elektrische Verhalten Species oder auch Varietäten zu charakterisiren, dürfte es aber vollkommen genügen.

Ich bemerke noch, dafs ein Gemsbart, wenn er bald nach dem Ausrupfen in einem Buche aufgehoben wird, die elektrische Erregbarkeit über zwanzig Jahre behält, wie ich mich überzeugen konnte; ein Gemsbart aber, welcher, wie bei den Jägern Brauch, als Hutschmuck einige Jahre in Wind und Wetter getragen wurde, zeigt diese Erregbarkeit nicht mehr. Da es in unsern deutschen Alpen nicht an Gemsen fehlt und ein einziger guter Bock einen ziemlichen Büschel Haare als Bart hat, so besteht keine Schwierigkeit sich dergleichen zu verschaffen.

Die Verhältnisse der Reibungs-Elektricität sind seit Haüy an den Krystallen wenig studirt worden, und wäre wünschenswerth, dafs sie mehr beachtet würden, obwohl sie zur Bestimmung der Species entbehrlich sind. *Si la méthode* — sagt Haüy — *ne les réclame pas, il ne sont pas perdus pour la sciense; nous n'en avons pas besoin pour reconnaître les minéraux, mais ils servent à nous les faire mieux connaître.* — Der Grund warum man diesen Verhältnissen nicht mehr Aufmerksamkeit geschenkt hat, liegt zum Theil darin, dafs bekanntlich die Oberfläche der Krystalle den Charakter der Krystalle wechselt (eine glatte Fläche von Quarz zeigt mit Wolltuch gerieben +Elektricität, eine matte und rauhe —Elektricität), dafs dieser Charakter eben so durch die Art des Reibzeugs gewechselt werden kann (Quarz und Bernstein auf glatten Flächen mit einem Stöpsel von vulkanisirtem Kautschuck gerieben, erhalten beide +Elektricität, während ein Stück Tuch am Quarz +Elektricität und am Bernstein —Elektricität hervorruft), dafs Temperatur und die Beschaffenheit der Luft von Einflufs, und dafs die kurze Dauer der erregten Elektricität mancher Probe keine sichere Bestimmung zuläfst, auch der Gebrauch der elektrisirten Haüy'schen Nadel leicht Irrungen veranlassen kann.

Einige der erwähnten Uebelstände, welche einer gleichmäfsigen Bestimmung hinderlich sind, lassen sich durch Uebereinkommen beseitigen. Dieses betrifft namentlich die Art des Reibzeugs. Man hat bei Wolltuch bemerkt, dafs es sich nicht immer gleich erhält und ebenso Seidenzeug, und in der gegenwärtigen Zeit, wo für dergleichen Gegenstände der Industrie die mannigfaltigsten Stoffgemische und Surrogate vorkommen, dürfte es schwer seyn, ein constant gleiches Material dieser Art zu finden. Ich möchte daher vorschlagen, zum Reiben gewöhnliches *Hirschleder* anzuwenden, welches ziemlich nahe die Effecte des Wolltuchs giebt und gut zu handhaben ist. Mit Substanzen, welche fast unter allen Umständen immer dieselbe Elektricität annehmen, also auch, (mit entgegengesetzten Zeichen) immer

dieselbe hervorufen, wie z. B. Kautschuck und Guttapercha, sind begreiflicherweise keine Unterscheidungskennzeichen zu gewinnen.

Wenn man die Prüfung auf Reibungs-Elektricität nur mit *glatten* natürlichen und künstlichen Flächen, äufsern oder Spaltungsflächen anstellt, und zum Reiben Hirschleder anwendet oder Lamellen mit Durchziehen zwischen den Fingern reibt, so kann man ohne anderen Apparat mit dem Gemshaar allein eine Gruppe der positiv-elektrischen und eben so eine der negativ-elektrischen guten Isolatoren feststellen; man kann ferner, wie ich früher gezeigt habe [1]), auf eine sehr einfache Art durch galvanische Erregung die Gruppe der guten Leiter unterscheiden, und hat weiter an den schlechten Leitern und Isolatoren eine dritte Gruppe, für welche das Fehlen der Kennzeichen der genannten Gruppen charakteristisch ist. Zur näheren Bestimmung mag folgendes angeführt werden.

I. Gruppe der guten Isolatoren.

Sie wirken, für sich gerieben, anziehend auf den Fühler.

a. Positiv-elektrische Isolatoren.

Sie wirken, elektrisirt, abstofsend auf den +Zeiger.

Beispiele: Calcit, Aragonit, Liparit, Baryt, (Coelestin schwach), Brongniartin, Gyps, Anhydrit, Apatit, Quarz, Topas, Smaragd, Grossular, Vesuvian, Distthen, Orthoklas, Albit, Turmalin, Axinit, Zircon, Muskowit, Spinell, Alaun, Steinsalz usw.

b. Negativ-elektrische Isolatoren.

Sie wirken, elektrisirt, abstofsend auf den — Zeiger.

Beispiele: Talk, Schwefel, Operment, Bernstein, Asphalt.

II. Gruppe der guten Leiter.

Sie wirken, für sich gerieben, nicht anziehend auf den Fühler, und belegen sich, mit einer Zinkkluppe gefafst und in Kupfervitriollösung getaucht, mehr oder weniger schnell mit metallischem Kupfer.

1) Erdmann's Journ. Bd. L, (1850) S. 76.

Beispiele: Graphit, gediegen Gold, Silber Platin, Galenit, Pyrit, Arsenopyrit, Chalkopyrit, Kobaltin, Smaltin, Magnetit usw.

III. Gruppe der (relativ zu II) schlechten Leiter (und schlechten Isolatoren).

Sie wirken, für sich gerieben, nicht oder nur sehr schwach anziehend auf den Fühler, und belegen sich nicht mit Kupfer wenn sie mit der Zinkkluppe gefafst in eine Kupferlösung getaucht werden.

Beispiele: Diamant, Coelestin, Almandin, Melonit, Biotit und Phlogopit, Ripidolith und Klinochlor, Pennin, Analcim, Sphen, Antimonit, Hämatit, Franklinit, Zinkenit, Jamesonit, Chromit, Cuprit, Pyrolusit Manganit, Psilomelan, Hausmannit, usw.

Will man die Art der Elektricität der Mineralien der zweiten und dritten Gruppe bestimmen, so mufs man sie isoliren, was gewöhnlich durch befestigen mit Wachs oder Schellack am Querschnitt eines geeigneten dicken Glasstabes geschieht, oder man drückt den Krystall in einen Wachskuchen, welchen man in eine kleine, mit der Hand leicht zu fassende niedere Schachtel giefst. Die zu reibende Fläche mufs frei und ohne dafs man dabei das Wachs berührt, gerieben werden können. Man nähert dann die Proben dem Fühler, und wenn dieser anschlägt, reibt man wiederholt und prüft mit den Zeigern.

Da es bei kleinen Krystallen oft bequem ist, sie in Wachs gedrückt und so festgehalten zu reiben und man sie dadurch isolirt, so hat man, um zu sehen, ob sie in die Gruppe I gehören oder sich ihr nähern, nur eine Stelle neben der geriebenen mit dem Finger zu berühren und dann die Untersuchung vorzunehmen. Gute Isolatoren verlieren dadurch ihre Elektricität nicht. Die Probeflächen sollen nicht gar zu klein und besonders bei Leitern wenigstens einige Linien grofs seyn. Bei der Prüfung mit dem Fühler ist wohl zu beachten, dafs dieser nicht elektrisirt sey (etwa von einem vorhergehenden Versuch mit einem elektrischen Isolator).

Um darüber sicher zu seyn, berührt man ihn mit dem Finger oder besser einem Metallstück.

Beim Reiben ist ein gleichzeitiger Druck anzuwenden und möglichst schnell zu reiben. Das Hirschleder bindet man über ein in der Form eines Pistills oder Pfeifenstopfers gedrehtes Holz [1]). Die Spaltungsblätter reibt man, wie schon gesagt, am besten durch rasches Durchziehen zwischen Daumen und Zeigefinger, nöthigenfalls mit Anwendung eines hirschledernen Handschuhs.

Die Leiter und Halbleiter verlieren oft die durch Reiben erregte Elektricität so schnell, dafs auch ein Isoliren nicht zum Zwecke führt, und viele dabei keine Spur von Anziehung am Fühler zeigen; hier ist also die Bestimmung der Art der Elektricität als Kennzeichen nur von untergeordnetem Werth. Isolirt gerieben, zeigt der Diamant deutlich +Elektricität, Argentit, Kobaltin, Pyrit und Antimonit —Elektricität; Galenit sehr schwach —; Hämatit, Magnetit, Kupfer, Platin, Palladium, Wolfram, Zinnstein, Rutil, Amalgam zeigen fast gar keine Elektricität. Kupfervitriol und Eisenvitriol stehen der Gruppe I nicht fern, sie werden isolirt +elektrisch, zeigen aber auch, wenn sie mit dem Finger berührt werden, deutlich das Abstofsen des +Zeigers. Haüy giebt für sie —Elektricität an [2]). Da es nicht wahrscheinlich ist, dafs er nicht glatte Krystallflächen untersucht habe, so dürfte diese Bestimmung durch die weniger sichere von ihm befolgte Untersuchungsmethode veranlafst seyn, und bedürfen die damaligen Angaben überhaupt einer Revision. Möglicherweise sind auch, wie es wohl geschehen kann, die Flächen beim Reiben rauh geworden.

Auffallend war, dafs der Cölestin gegenüber dem Baryt sich nur sehr schwach elektrisch zeigte. Die glattesten Flächen von Krystallen aus Sicilien, von Salzburg und

1) Wenn durch öfteren Gebrauch das Leder geglättet oder durch abfärbende oder sich abschuppende Substanzen verunreinigt ist, mufs ein neues angewendet werden.

2) *Traité de Minéralogie*, *Edit. II*, *T. I*, *p.* 257.

Bristol verhielten sich so. Dolomit zeigt sich auch merklich schwächer als Calcit. Diopsid von Ala zeigt sich nicht elektrisch, die Varietäten von Zillerthal und Piemont gaben + Elektricität.

Ein ziemlich grofsblätteriger Muskowit von Aschaffenburg gab weder beim Reiben mit Hirschleder, noch beim Streichen mit den Fingern eine merkliche Spur von Elektricität, während, wie oben angeführt, ein Muskowit von Grafton beim Durchziehen durch die Finger aufserordentlich elektrisch wird; doch ist diefs auch nicht bei allen abgeschnittenen Streifen von derselben Tafel gleich. Die best elektrischen geben eine Art von Klang beim raschen Streichen. Die Biotite von Monroe und aus Sibirien zeigen sich bei solcher Behandlung fast ganz unelektrisch, eben so der angewandte farblose Phlogopit von Oxbow in New-York.

Ich habe in der Gruppe III auch den Pyrolusit und Manganit genannt, welche sonst bei den Physikern als gute Leiter gelten. Sie zeigen sich auch so, wenn man sie dem elektrisirten Fühler nähert, welcher nach dem Berühren sogleich wieder abspringt; gleichwohl bringen sie mit Zink in Kupfervitriol nicht den galvanischen Strom hervor, wie Pyrit, Galenit, Magnetit usw., wie ich mich wiederholt überzeugt habe. Während sich nämlich diese, mit der Zinkkluppe gefafst, in Kupfervitriollösung fast sogleich mit glänzendem Kupfer belegen, zeigt sich auf Pyrolusit und Manganit auch nach einer Minute keine Spur eines Kupferbeschlags. Was die Ursache davon, weifs ich nicht.

Nachstehende Salze, an welchen ich ebene Flächen reiben konnte, zeigten sich sämmtlich + elektrisch. Sie gehören zu den obenbezeichneten Gruppen I und III. Die meisten wurden, der Kleinheit der Krystalle wegen, isolirt gerieben, und zu der Gruppe I diejenigen gezählt, welche denn auch noch den + Zeiger deutlich abstiefsen, wenn sie in der Nähe mit dem Finger berührt wurden.

Zur Gruppe I gehörig.

Schwefelsaures Kali	Essigsaur. Kupferoxyd-Kalk
Bittersalz	Chlorsaur. Baryt
Schwefelsaur. Nickeloxyd-Ammoniak	» Kali, stark
» Kupferoxyd-Kali	Aepfelsaur. Kalk, zieml. stark
» Kobaltoxyd-Kali	Staurit
» Magnesia-Ammoniak	Taurin
Essigsaures Kupferoxyd	

Zur Gruppe III gehörig.

Dithionsaur. Natron	Chromsaur. Kali
Schwefelsaur. Nickeloxydul	Doppelt do. do.
» Nickeloxyd-Kali	Chromalaun
» Magnesia-Kali	Pyrophosphors. Natron
» Magnesia-Eisenoxydul	Traubensäure
Borax	Kleesäure
Borsaurer Ammoniak	Citronsaur. Natron
Kali- und Natronsalpeter	Weinsaur. Ammoniak
Zucker	do. Kali-Natron

Sehr schwach oder gar nicht elektrisch zeigten sich:

Arsensaur. Kali und Natron	Unterschwefligs. Natron
Chlorwismuthkalium	Ammonium-Eisencyanür-Salmiak
Doppelt chroms. Ammoniak	Kalium-Eisen-Cyanür u. Cyanid
Schwefels. Manganoxydul	Natrium-Eisen-Cyanür
do. Eisenoxydul-Kali	Nitroprussidnatrium

Zusatz. Hr. Prof. Bischof hatte die Güte, die besprochenen Gemshaare mikroskopisch zu untersuchen und mir Nachstehendes darüber mitzutheilen. »Die Haare des sogenannten Gemsbartes sind im Ganzen übereinstimmend mit denen anderer Thiere, namentlich mit denen des Rehs und Hirsches gebaut. Sie besitzen ein ausgezeichnet entwickeltes Epithelium, welches besonders an der Spitze schon an den bekannten Querlinien leicht zu erkennen ist, und sich bei Behandlung mit Schwefelsäure in starken Schuppen ablöst. Die faserige Rindensubstanz ist dagegen an diesen Haaren sehr wenig ausgebildet, ja sie fehlt vielleicht gegen den unteren Theil des Haares ganz und wird hier nur durch das Epithelium ersetzt. Wie immer enthalten die Rindenfasern auch hier das Pigment, daher denn

auch diese Haare nur in ihren oberen zwei Dritteln schwarzbraun, in ihrem unteren Drittel nur mehr gelblich gefärbt erscheinen. Sehr ausgezeichnet sind diese Haare durch die starke Entwicklung der Marksubstanz, worin sie aber, wie gesagt, mit denen des Rehes und Hirsches übereinstimmen. Diese Marksubstanz geht, wie immer, nicht ganz bis in die Spitze des Haares, welche auch hier nur aus Rindensubstanz besteht; allein gleich unter der Spitze beginnt sie und ist bald so stark ausgebildet, dafs sie, wie gesagt, fast die ganze Dicke des Haars einnimmt. Sie besteht aus ansehnlich grofsen schwach polygonal gegen einander gedrängten lufthaltigen Zellen, die eben wegen der gering entwickelten Rindenschicht in der unteren Hälfte des Haares schon ohne Weiteres bei der Längenansicht, natürlich aber auch auf einem Querschnitt, leicht zu erkennen sind.«

»Sollte also das entgegengesetzt elektrische Verhalten des oberen und unteren Endes des Haares mit seinem Baue zusammenhängen, so würde dasselbe etwa darauf beruhen, dafs in dem oberen Theil des Haares die pigmentirte Rindenschicht, in der unteren die lufthaltige Marksubstaz vorherrscht.«

»An den älteren nicht mehr elektrischen Haaren konnte ich weiter keinen Unterschied wahrnehmen, als dafs, wie auch schon ihr äufseres Ansehen zeigt, der Farbstoff in der Rindenschicht mehr abgeblafst ist.«

»Die bekanntlich auch stark elektrischen Haare der Katze (wenigstens der von mir untersuchten) haben auch gegen andere Haare eine stark luftführende Marksubstanz, allein zugleich doch auch eine viel stärkere Rindensubstanz als die Gemshaare.«

»Die stark elektrischen blonden Kopfhaare eines älteren Frauenzimmers, welche beim Kämmen, namentlich in kalter (trockner) Luft auseinanderfahren und stark knistern, zeigen in ihrem Bau keine Eigenthümlichkeit, namentlich fehlt ihnen, wie meistens den Kopfhaaren, die Marksubstanz.«

VIII. *Ueber Verluste an fester Substanz, welche die Pflanzen beim langsamen Trocknen erleiden; von Johannes Gädicke.*

Im Jahre 1858 machte ich im Laboratorium des (seitdem verstorbenen) Professors Schulz-Fleeth zufällig die Bemerkung, dafs die Pflanzen beim langsamen Trocknen an der Luft nicht unerhebliche Verluste an Trockensubstanz erleiden. Ein Zweig von *Mesembryanthemum rubrocinctum* wog 756 Gran und hinterliefs, nachdem er funfzehn Tage der warmen Sommerluft ausgesetzt gewesen war, nach längerem Trocknen bei 120° 49 Gran oder 6,5 Proc. Trockensubstanz. In einem ähnlich gebildeten Exemplar wurde durch schleuniges Trocknen der frischen Pflanze bei 120° der Gehalt an Trockensubstanz zu 14 Proc. bestimmt. Wenn man annimmt, dafs die Gehalte an Trockensubstanz in ähnlich gebildeten und unter gleichen Bedingungen erzogenen Pflanzen derselben Art nur geringe Differenzen in ihrem Gehalt an Trockensubstanz zeigen, eine Annahme, die spätere Versuche bestätigen werden, so wird der Fehler nicht bedeutend werden, wenn man den ursprünglichen Trockengehalt in den beiden verarbeiteten Pflanzen gleich setzt. Demnach müfste die zuerst erwähnte Pflanze, wenn sie schnell getrocknet worden wäre, 105 Gran Trockensubstanz hinterlassen haben. Da aber die directe Bestimmung nur 49 Gran ergab, so waren beim langsamen Trocknen 56 Gran oder 53 Proc. der Trockensubstanz verloren gegangen. Es wurden, um nachzuweisen, dafs nicht nur bei den zählebigen *Succulenten*, sondern auch bei anderen Pflanzen derartige Verluste stattfinden, Versuche angestellt mit *Medicago sativa*, mit *Arrhenatherum elatius* und mit *Secale cereale*, deren Resultate durch die nachstehende Tabelle gegeben werden.

No. des Versuches	Gewicht der frischen Pflanze in Grammen	Gew. der bei 120° getrockneten Pflanze	Trockensubstanz in Procenten		Verlust in Procenten der Trockensubstanz
			nach Analogie angenommen	gefunden	
		Versuche mit *Medicago sativa.*			
1	1,711	0,475	—	27,7	—
2 *a*	2,003	0,532	—	26,6	—
b	2,003	0,450	26,6	22,4	15,4
3	1,643	0,419	26,6	25,5	4,1
4	1,901	0,442	26,6	23,2	12,7
5	2,043	0,437	26,6	21,4	19,5
6	2,025	0,482	26,6	23,8	10,6
		Versuch mit *Arrhenatherum elatius.*			
7 *a*	—	—	—	22,8	—
b	3,289	0,682	22,8	20,7	9,2
		Versuche mit *Secale cereale.*			
8 *a*	0,540	0,104	Mittel = 20,1	19,3	—
b	0,286	0,0605		21,0	—
c	0,4085	0,0815		19,9	—
d	0,256	0,052		20,3	—
9	11,123	2,143	20,1	19,2	4,6

Um die erste Versuchsreihe mit ***Medicago sativa*** anzustellen, wurde im August 1859 eine Staude mit vielen gleichgebildeten Aesten mit der Wurzel aus der Erde genommen, und unmittelbar darauf die Zweige in solcher Länge abgeschnitten, dafs bei allen die Blattzahl dieselbe war. Gleich nach dem Abschneiden wurde jeder Zweig schnell gewogen und numerirt. Versuch 1 und 2*a* wurden angestellt um den Gehalt an Trockensubstanz durch schnelles Trocknen bei 120° zu ermitteln. Bei den folgenden Rechnungen wurde der, einem Verluste an Trockensubstanz ungünstigere, in Versuch 2*a* gefundene Trockengehalt von 26,6 Proc. zu Grunde gelegt. Die zurückbleibende Trockensubstanz von Versuch 2*a* wurde wieder befeuchtet und gab das in 2*b* verzeichnete Resultat.

Bei Versuch 3 wurde die Pflanze im zerschnittenen Zustande, bei Versuch 4 unverletzt an der Luft getrocknet; im ersteren Falle brauchte die Pflanze 4, im letztere 8 Tage, um lufttrocken zu werden.

In Versuch 5 wurde der zerschnittene, in Versuch 6 der unzerstörte Ast längere Zeit einer feuchten Atmosphäre ausgesetzt.

Bei Versuch 5 hatte sich, weil das Wasser zufällig direct mit der Pflanze in Berührung gekommen war, eine Schimmelvegetation ausgebildet; daher der bedeutende Verlust.

Zu Versuch 7*a* und *b* dienten zwei zugleich nebeneinander aufgewachsene Exemplare von *Arrhenatherum elatius*. Im ersten wurde der Trockengehalt sogleich bestimmt, das andere wurde erst an der Luft und dann bei 120° getrocknet.

Die Versuche mit *Secale cereale* sollten Aufschlufs über die Art des Verlustes geben. Es sollte nämlich durch Vergleichung der Elementaranalysen der unmittelbar bei 120° und der vorher an der Luft getrockneten Pflanzen die Bestandtheile des Verlustes bestimmt werden. Der Versuch mufste indessen unterbrochen werden. In dem Versuch 8*a, b, c, d* wurde an vier verschiedenen Exemplaren der Trockengehalt bestimmt, und das Mittel der vier Bestimmungen dem Versuch 9 zu Grunde gelegt, zu welchem eine gröfsere Anzahl von Exemplaren bestimmt wurde, die Lufttrockne zu erlangen. Die letztere war indessen noch nicht vollendet, so dafs die Pflanzen noch völlig weich waren, als der Versuch beschleunigt zu Ende gebracht wurde. Versuch 8 zeigt zugleich, dafs die Schwankungen im Trockengehalt unbedeutend sind.

Aus den angestellten Versuchen ergeben sich die nachstehenden Resultate:

1) Es wurde in allen Fällen ohne Ausnahme bei langsamem Trocknen, ein Verlust an Trockensubstanz constatirt: ein wiederholter Beweis, dafs die Pflanzen im getrockneten Zustande in ihrer festen Masse eine andere Zusammensetzung haben, als frisch.

2) Es folgt aus Versuch 2*b*, dafs wiederholtes Befeuchten und aus Versuch 5, dafs Schimmelbildung starke sekundäre Verluste bedingen.

3) Die Versuche 3 und 4 ergeben, dafs ein Theil des

Verlustes einem fortgesetzten Vegetationsprozess zuzuschreiben ist.

Die Resultate der angestellten Versuche, wurzeln in der Voraussetzung, dafs die Trockensubstanz der Pflanze nach sofortigem Trocknen bei 120° keinen Verlust erlitten hat.

Ob dieser Satz richtig sey, wird zweifelhaft durch eine Beobachtung, die ich bei der Analyse einer Kartoffel machte. Wenn schon dieser vereinzelte Fall noch nicht zu Folgerungen berechtigt, so glaube ich denselben doch mittheilen zu müssen. Aus einer Kartoffelscheibe wurden drei Sectoren geschnitten und schnell gewogen. No. I wurde mit Wasser ausgezogen und dann bei 120° getrocknet, No. II wurde mit verdünnter Schwefelsäure längere Zeit gekocht, mit Wasser gut ausgewaschen und bei 120° getrocknet, und No. III wurde mehrere Tage bei 120° getrocknet und ergab 25,0 Proc. Trockensubstanz. No. I ergab Trockensubstanz minus Wasserextract zu 23,6 Proc. No. II gab Trockensubstanz minus Wasserextract, minus Stärkegehalt zu 1,6 Proc. und wurde als Cellulose betrachtet.

Wenn nun beim Trocknen von No. III kein Verlust stattgefunden hat, so berechnet sich die Analyse der Kartoffel wie folgt:

Cellulose	1,6	Proc.
Stärke	22,0	»
Wasserextract	1,4	»
Wasser	75,0	»
	100,0	

In dem Filtrat von No. II, dem das Waschwasser hinzugefügt war, wurde mit Löwenthal'scher Kupferlösung, die, beiläufig gesagt, sehr empfehlenswerth ist, der Zuckergehalt bestimmt, indem die Menge des reducirten Kupferoxyduls mit titrirter Chamäleonlösung ermittelt wurde. Der gefundene Zuckergehalt, der theils von der Stärke, theils von Dextrin und dem in der Kartoffel präexistirenden Zucker stammte, wurde auf Stärke berechnet und ergab in der Kartoffel einen Gehalt von 25,4 Proc. Stärke.

Bei demselben Versuch blieben 1,6 Proc. Cellulose übrig, so dafs der Trockengehalt, wenn man die in der verdünnten Säure gelösten nicht ermittelten anorganischen und organischen Stoffe = 0 setzt, mindestens 27 Proc. betragen mufs. Der directe Versuch bei No. III ergab aber nur 25 Proc. Es scheint also, dafs 2 Proc. der Kartoffel oder 7,4 Proc. der Trockensubstanz beim Trocknen verloren gegangen sind. An der weiteren Fortführung der Arbeit vorläufig verhindert, übergebe ich hiermit die gewonnen Resultate der Oeffentlichkeit, um dadurch vielleicht Anlafs zu weiteren Versuchen zu geben, indem ich darauf hinweise, dafs dieselbe nicht nur für die Pflanzenphysiologie, sondern auch in practischer Beziehung für den Heubereitungsprozefs einige Bedeutung erlangen können.

Berlin im März 1863.

IX. *Apparat zur Messung der Geschwindigkeit des Schalls; von R. König.*

(*Compt. rend. T. LV*, *p.* 609.)

Ich habe einen Apparat construirt, mittelst dessen man die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalls in Luft, in Gasen oder Flüssigkeiten messen kann, ohne einer bedeutenden Standlinie zu bedürfen, so dafs sich künftig die Versuche in einem Hörsaal, einem Garten usw. anstellen lassen werden.

Das Princip des Apparats beruht auf Anwendung der Methode der Coïncidenzen. Die trocknen Schläge zweier elektrischen Zähler, welche Zehntel-Sekunden angeben, hört man zunächst als einfache Schläge, wenn die beiden Zähler dicht bei einander stehen, dann allemal, wenn einer (*chacun*) der beiden sich von dem Beobachter in einem Abstande befin-

det, welcher ungefähr ein Multiplum von 33 Metern ist, von der Strecke, welche der Schall in einer Zehntel-Sekunde durchläuft. Dagegen vermischen sich die Geräusche und fallen nicht mehr zusammen, wenn die beiden Zähler in intermediären Abständen befindlich sind.

Folgendes sind die Stücke, aus welchen dieser Apparat besteht. Eine Stimmgabel, welche genau 10 doppelte (20 einfache) Schwingungen in der Sekunde macht, ist horizontal auf einem Gestell befestigt, zwischen zwei Elektromagneten, die über und unter den Enden der beiden Schenkel angebracht sind. Der obere Schenkel trägt einen Stahlstift, dessen Spitze bei jeder Schwingung in ein Quecksilberbad taucht. Zehn Mal in der Sekunde stellt der Contact dieser Spitze mit dem Quecksilber einen Strom her, welcher die Stimmgabel und die Drahtrollen durchläuft, und zehn Mal bewirkt die Anziehung dieser Elektromagnete durch Auseinander-Biegung der Schenkel der Stimmgabel eine Unterbrechung des Stromes. In dieselbe Kette schaltet man die beiden Zähler ein, welche dem zufolge gleichzeitig mit den Schwingungen der unterbrechenden Stimmgabel zehn Schläge geben. Jeder dieser Zähler besteht aus einem horizontalen Elektromagnet und einer Resonanz-Büchse, auf welcher eine verticale Springfeder befestigt ist, die eine transversale Lamelle trägt, versehen in der Mitte mit einem Knöpfchen, das im Zustande der Ruhe sich gegen eine in die Wand der Büchse eingelassene Metallplatte stützt. So lange der Strom den Elektromagnet durchläuft, zieht dieser die Lamelle der Feder an, und allemal, wenn der Strom unterbrochen wird, läfst diese Lamelle vom Magnete ab und schlägt gegen die Platte. Auf diese Weise bekommt man eine Reihe trockner Schläge, deren Intensität sich durch die Wahl der Feder und der angewandten Säule leicht verändern läfst. Die unterbrechende Stimmgabel wird regulirt mittelst zweier auf ihren Schenkeln verschiebbaren Laufgewichte, und eines Spiegels, der am oberen Schenkel befestigt ist, unter und gegenüber dem Spiegel einer anderen, 80 einfache Schwingungen machenden Stimm-

gabel, die in ein isolirtes Gestell eingefügt ist. Eine kleine polirte Stahlkugel reflectirt sich anfangs in dem oberen Spiegel, darauf in dem unteren Spiegel, und die untere Stimmgabel befindet sich auf 20 einfache Schwingungen abgestimmt, sobald der reflectirte Strahl beständig die optische Figur der Curve beschreibt, welche nach Hrn. Lissajous dem Verhältnifs 4:1 entspricht. Die Stimmgabel von 80 Schwingungen ist ihrerseits vom Scheibler'schen Tonometer abgeleitet.

Die Schenkel der unterbrechenden Stimmgabel müssen nothwendig sehr dünn seyn, und es hält schwer sie streng in Einklang zu bringen; es ist daher besser, einfach den unteren Schenkel zu fixiren. Nichts hindert übrigens statt der Stimmgabel von 10 Doppel-Schwingungen eine andere, noch langsamer schwingende zu nehmen. Der gegenwärtige Apparat ist noch bei weitem nicht vollkommen, aber er vereinigt schon alle wesentliche Elemente in sich.

Hr. Faye macht zu dieser, von ihm der Akademie am 6. Oct. v. J. vorgelegten Beschreibung die Bemerkung, dafs die Notiz, welche er in der Sitzung vom 29. Sept. über denselben Gegenstand vorlas [1]), das Verdienst und selbst die

1) In dieser Notiz spricht sich Hr. F. über den Gegenstand folgendermafsen aus: »Die Methode der hörbaren Coïncidenzen, deren man sich seit langer Zeit in Deutschland und Rufsland bedient, um in demselben Saale Pendeluhren und Chronometer zu vergleichen, und welche ich in die Pariser Sternwarte einführte, wo man sich zu demselben Zweck der einfachen *Topps* (*tops*) bediente, ist nicht allein, wie ich d. J. 1854 Hrn. Airy und Hrn. Le Verrier mittheilte, zur elektrischen Bestimmung geographischer Längen anwendbar, sondern kann auch zu anderen interessanten Untersuchungen benutzt werden, z. B. zur Messung der Schallgeschwindigkeit. Gesetzt, ein elektrischer oder mechanischer *) Zähler gebe von Sekunde zu Sekunde Sternenzeit trockne Schläge an dem einen Ende einer Standlinie, deren Länge der Inten-

*) Bei einem mechanischen Zähler wäre man genöthigt den Chronometer zu transportiren, um ihn direct mit dem Zähler zu vergleichen; während ein elektrischer Apparat seine Schläge abwechselnd an beiden Enden der Standlinie vollziehen könnte und somit gestattete, die nöthigen Vergleiche ohne Transport zu machen.

Prioritätsrechte des Hrn. K. in nichts beeinträchtigen könne. Der Apparat desselben sey schon vor langer Zeit construirt und für die Londoner Ausstellung bestimmt gewesen, ehe er (Hr. Faye) etwas über den Gegenstand veröffentlichte, mit dem er sich i. J. 1854, bei Gelegenheit der telegraphischen Verknüpfung der Sternwarten von Greenwich und Paris blofs speculativ beschäftigte.

Hr. F. will nur auf die Verschiedenheit beider Methoden aufmerksam machen. In der von ihm beschriebenen ist der Unterbrecher ein Sekundenpendel und nicht eine Stimmgabel, die Zehntel-Sekunden schlägt, und die Schall-

sität des Schalles angemessen sey, und an deren anderen Ende man die Coïncidenzen dieser Schläge mit denen eines zuvor mit dem Zähler verglichenen Chronometers mittlerer Zeit beobachte. Leicht wird es seyn nach einigen Minuten, bis auf 0,01 Sekunde zu bestimmen, welche Zeit der Schall zur Durchlaufung dieser Standlinie gebrancht, — ein unvergleichlich bequemeres und genaueres Verfahren als dasjenige, welches die Mitglieder der älteren Akademie und später die Mitglieder des Längenbüreaus zu Villejuif anwandten. Man würde solchergestalt die mannigfaltigsten und genauesten Data über den Einflufs der Temperatur, des Drucks, der Feuchtigkeit und Windrichtung mit wenigen Kosten sammeln, die dann von der Analyse weiter benutzt werden könnten. Dagegen wäre es schlecht angethan, die Versuche in dieser Beziehung abzuändern, wenn es sich darum handelte, wie ehemals, eine Batterie von Kanonen mit Artilleristen in Thätigkeit zu setzen. Die zu lange anhaltenden Töne der Explosionen verstatten übrigens keine grofse Genauigkeit, während die angezeigte Methode sich für alle Combinationen eignet und eine höhere Genauigkeit besitzt, was sie der Anwendung des Vernier-Princips auf die Theilung der Zeitsekunde in eine grofse Anzahl gleicher Theile*) und der Vollkommenheit, mit welcher das Ohr die Coïncidenzen rhythmischer Töne auffafst, verdankt. So schmeichelte ich mir im J. 1854 vor Hrn. Airy die vier Meter, welche die Sternuhr (zu Greenwich) von dem am Meridiankreis stehenden Beobachter trennen, merklich su machen, und ich glaube, es würde gelungen seyn, obwohl es sich hier nur um $\frac{1}{85}$ einer Sekunde handelte, wenn die Schläge der Pendeluhr kürzer gewesen wären. (*Compt. rend. LV*, *p.* 521.)

*) Wenn die Coïncidenzen von 6 zu 6 Minuten erfolgen, wird die Sekunde in 360 gleiche Theile getheilt. Man mufs Anfang, Mitte und Ende der Coïncidenzen aufzeichnen, ganz wie bei Beobachtung der Pendeluhr, nicht mehr mit Ohr, sondern mit Auge.

geschwindigkeit wird gemessen mittelst einer Basis von gegebener Länge und mit Hülfe von Coïncidenzen, die periodisch in Momenten erfolgen, die man mit einem Chronometer beobachtet. Bei dem Versuch des Hrn. König dagegen, mufs man sich, um die (permanenten) Coïncidenzen zu erhalten, mit einem der Zähler auf 33 Meter oder einem Multiplum dieser Gröfse entfernen; allein in beiden Fällen ist der Grad der Genauigkeit derselbe. Um sich zu überzeugen, dafs die Häufigkeit der Schläge (10 in der Sekunde) nicht der Schärfe der Wahrnehmung schade, hat Hr. F. den Hrn. K. gebeten, den Versuch vor ihm bei einer Entfernung von etwa 3,5 Met. zu wiederholen, der einzigen, welche die Länge des Leitdrahts, mit dem der Apparat damals versehen war, erlaubte. Die Personen, welche diesem Versuch beiwohnten, waren überrascht von dem erhaltenen Effect; die Unterbrechung der Coïncidenz der Schläge erzeugte auf ihre Organe einen Effect, merklich (*sensible*) genug um unangenehm zu seyn, obwohl der permanente Vorsprung der einen vor den anderen nur eine Zehntel-Sekunde betrug.

Schliefslich spricht noch Hr. Faye den Wunsch aus, dafs der Apparat des geschickten und kenntnifsreichen Mechanikers von den Physikern benutzt werden möge zu feinen akustischen Versuchen, wozu er sich mit eben so viel Leichtigkeit als Genauigkeit eignen würde.

X. *Ueber den festen Arsenwasserstoff* ($As_2 H$); *von Dr. Wiederhold.*

Man kennt zwei Verbindungen des Arsens mit dem Wasserstoff. Die eine ist gasförmig, die andere fest. Die letztere Verbindung, welche man auch Wasserstoffarsenik nennt, ist bisher nur sehr wenig untersucht worden. Die Angaben der Chemiker, welche Versuche mit diesem Körper angestellt haben, sind rücksichtlich der Bildungsweise, Zusammensetzung und der Eigenschaften desselben, theils abweichend, theils so unvollkommen, daſs man wohl sagen darf, die Natur dieser Verbindung sey bisher so gut wie unbekannt. Ich will der Beschreibung der Versuche, welche ich mit diesem interessanten Körper angestellt habe, einen kurzen Bericht über die Mittheilungen früherer Forscher vorausschicken. Davy [1]) giebt an, daſs sich Wasserstoffarsen bilde, wenn man einen elektrischen Strom durch Wasser leite und dabei Arsen-Metall zum negativen Pole nehme. Magnus [2]) sah bei Wiederholung dieses Versuches sich nur Spuren des Körpers bilden. Davy fand ferner, daſs bei der Zersetzung des Arsenik-Kaliums und -Natriums durch Wasser das Wasserstoffarsen als ein braun-rothes Pulver zurückblieb, eine Beobachtung, welche von Gay-Lussac und Thenard bestätigt wurde. Man findet ferner in verschiedenen Lehrbüchern der Chemie Angaben, wonach sich Wasserstoffarsen beim Auflösen einer Legirung von Arsen Zink oder Arsen-Zinn in Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure bilden soll; ferner daſs das Arsenwasserstoffgas nach längerem Stehen, oder durch den Einfluſs der Luft, des Chlors, der Salpetersäure und des Stickoxydgases eine Zersetzung erleide unter Abscheidung von festem Arsenwasserstoff. Soubeiran [3]) prüfte einige von diesen letz-

1) Gmelin's Handbuch der Chemie.
2) Diese Annalen Bd. 93, S. 521.
3) Diese Annalen Bd. 95, S. 191.

teren Angaben, fand sie aber nicht bestätigt. Er zieht aus seinen Versuchen die Schlüsse, dafs Arsen-Zink und Arsen-Zinn beim Behandeln mit den genannten Säuren kein Wasserstoffarsen bilden, sondern als Rückstand eine in Säuren unlösliche Legirung mit Ueberschufs von Arsen hinterlassen; dafs ferner der Niederschlag, welcher sich bei langsamer Einwirkung von Chlor auf Arsenwasserstoffgas bildet, kein Wasserstoffarsen ist, sondern metallisches Arsen. Diese Beobachtung kann ich bestätigen. Was dagegen die Einwirkung von Luft, Salpetersäure und Stickoxydgas betrifft, so fand ich, dafs der nach längerem Stehen gebildete Niederschlag ein Gemenge von metallischem Arsen und festem Arsenwasserstoff ist. An manchen Stellen der Glaswand bestand er nur aus metallischem Arsen, während sich in dem Sperrwasser leichte Flocken eines braunrothen Körpers abgesetzt hatten, welcher alle Eigenschaften des Wasserstoffarsens besafs. Auf die Bildung des letzteren aus einer Legirung von Arsen und Zink durch die Einwirkung von Salzsäure, mufs ich unten ausführlicher zurückkommen. Von den Eigenschaften des Wasserstoffarsens, von welchem man nach den mitgetheilten, sehr umständlichen und zeitraubenden Methoden nur höchst geringe Mengen sich verschaffen konnte, war durch Magnus (l. c.) festgestellt worden, dafs es sich beim Erhitzen in Wasserstoff und Arsen zerlege. Eine directe Analyse wurde bisher nicht vorgenommen. Soubeiran (l. c.) war der Ansicht, dafs das geringe Atomgewicht des Wasserstoffs nicht hoffen liefse, durch eine directe Analyse zur wahren Zusammensetzung des Wasserstoffarsens zu gelangen. Er schritt deshalb zu einer indirecten Analyse, indem er die Menge des Arsenwasserstoffgases bestimmte, welches sich bei der Zersetzung des Arsenik-Kaliums durch Säuren bildete. Er berechnete hiernach die Zusammensetzung des Wasserstoffarsens entsprechend der Formel $As\,H_2$. Bei der Schwierigkeit, man könnte sagen Unmöglichkeit, sowohl eine homogene, als oxydfreie Legirung von Arsen-Kalium zu erhalten, bedarf es keiner weiteren Auseinandersetzung, in

wieweit auf dieser Untersuchungsmethode basirte Schlüsse, als ein Ausdruck der Wahrheit bezeichnet werden können.

Die nachfolgend mitgetheilten Untersuchungen über den festen Arsenwasserstoff wurden dadurch ermöglicht, dafs es mir gelang, nach einem abgeänderten Verfahren ohne grofse Schwierigkeit eine etwas gröfsere Menge der genannten Verbindung zu erhalten. Wenn man nämlich eine Legirung von 4 Atomen Zink und 1 Atom Arsen, deren Bildung unter Feuerscheinung erfolgt, oder eine Legirung von 2 Atomen Zink und 1 Atom Arsen in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure auflöst, so erhält man kein Wasserstoffarsen, sondern eine arsenreiche Legirung, wie Soubeiran richtig angiebt. Wählt man dagegen das Verhältnifs der zu legirenden Metalle so, dafs man die Menge des Arsens erheblich vermindert und eine Legirung von 1 Thl. Arsen und 5 Thl. Zink bildet, so erhält man beim Auflösen derselben in Salzsäure reines Wasserstoffarsen. Bei der Bereitung der Legirung mufs man einige zum Gelingen durchaus erforderliche Vorsichtsmafsregeln beobachten. Vor allen Dingen hat man chemisch reine Materialien anzuwenden. Man legt das Arsen auf den Boden eines hessischen Tiegels, darüber das Zink und erhitzt gelinde bis zum Schmelzen des Zinkes. Dann aber mufs die Temperatur gesteigert werden, indem man am besten den Tiegel 10 Minuten bis $\frac{1}{4}$ Stunde lang im Windofen erhitzt, wobei man eine Verunreinigung der Masse durch etwa einfallende Kohlenpartikeln durch sorgfältiges Bedecken des Tiegels vermeiden mufs. Nach Verlauf der angegebenen Zeit nimmt man den Tiegel aus dem Ofen und giefst die geschmolzene Masse, welche hierbei gewöhnlich theilweise anbrennt, in kaltes Wasser. Die letzten Antheile, welche zähflüssig sind, und sich schwer ausgiefsen lassen, giebt man verloren. Die erhaltenen Granalien werden gut abgewaschen und in Salzsäure von gewöhnlicher Concentration aufgelöst.

Ist das Verhältnifs in der Legirung richtig getroffen, so tritt sofort eine stürmische Entwicklung von Wasserstoff und Arsenwasserstoffgas ein, wobei sich die Lösung sehr

rasch gelb färbt. Diese gelbe Farbe geht bald in ein Ziegelroth und schliefslich in Dunkelbraun über. Nach Beendigung der Reaction hat sich auf dem Boden des Gefäfses und auf der Oberfläche der Lösung ein rothbraunes Pulver abgeschieden, welches das Wasserstoffarsen ist. Man giefst die concentrirte Chlorzinklösung ab, behandelt das erhaltene Wasserstoffarsen zur Entfernung etwaiger Reste von Arsen-Zink noch einmal mit Salzsäure und wäscht es schliefslich mit kaltem Wasser aus. Das auf diese Art gewonnene Wasserstoffarsen ist nicht absolut chemisch rein zu erhalten. Es erhält aus dem Arsen eine kleine Verunreinigung von Kohle, welche selbst das sonst reinste Arsen enthält, und die bei Anwendung von mehrmals sublimirten Arsen in dem festen Arsenwasserstoff 0,2 Proc. beträgt, bei mehr oder weniger reinem Arsen aber sich bis zu 4 Proc. steigern kann. Aus 300 Grm. der Legirung erhält man etwa 1 Grm. Wasserstoffarsen.

Die *Zusammensetzung* dieses Körpers habe ich auf folgende Weise ermittelt: Eine abgewogene Menge der im Wasserbade getrockneten Substanz wurde in eine schwer schmelzbare Glasröhre gebracht, die mit einem durchbohrten Korke, in welchem sich eine kurze Gasleitungsröhre befand, luftdicht verschlossen wurde. Durch einen gut vergypsten Kautschuckschlauch wurde das letztere mit einer U-förmig gebogenen Glasröhre verbunden, deren einer Schenkel sich in der in einer Quecksilberwanne aufgestellten Mefsröhre befand und zwar so, dafs er bis an die Spitze derselben reichte. Die Mefsröhre war nicht vollkommen mit Quecksilber gefüllt, sondern enthielt in ihrem oberen Theil Luft, so dafs das Ende des Gasleitungsrohres nicht durch Quecksilber abgesperrt war, sondern sich in Luft befand. Beim Füllen der Mefsröhre mit Quecksilber und dem Einbringen des einen Schenkels der U-förmigen Gasleitungsröhre füllt sich die letztere zum Theil mit Quecksilber, was nothwendig ist, weil sonst beim Einstellen der Mefsröhre in die Wanne das Quecksilber durch den Luftdruck bis zum Niveau des Quecksilbers in der Wanne fallen

würde. Ist der Apparat zusammengefügt, so wird der Stand des Quecksilbers in der Meſsröhre und des Thermometers beobachtet, darauf die Glasröhre allmählich bis zum gelinden Glühen erhitzt. Das Wasserstoffarsen spaltet sich in Wasserstoffgas und Arsen. Das erstere treibt die geringe Quecksilbermenge aus der U-förmig gebogenen Gasleitungsröhre aus, und hierauf vergröſsert das Luftquantum des Apparates seinen Raum, was sich durch das Sinken des Quecksilbers in der Meſsröhre ausdrückt. Läſst man den Apparat auf die ursprüngliche Temperatur erkalten, so ergiebt die zweite Ablesung an der Quecksilbersäule die Zunahme an Wasserstoff. Zu dem beobachteten Volumen wird das ein für allemal bestimmte Quecksilbervolumen in der U-förmigen Gasleitungsröhre zugerechnet, und das ebenfalls bekannte Volumen der in dem Gas befindlichen Röhre in Abzug gebracht. Die beiden letzten Werthe werden möglichst klein gewählt, so daſs sie sich so ziemlich ausgleichen. Bei der Construction des Apparates war, wie leicht ersichtlich, hauptsächlich darauf Bedacht genommen, daſs kein Quecksilber bei der Contraction durch Erkalten in die Gasleitungsröhren gelangen sollte, was durch die Ausmündung derselben in Luft verhindert wurde. Durch einen besonderen Versuch wurde in jedem Falle die Menge der dem festen Arsenwasserstoff beigemengten fremden Substanzen bestimmt und zwar durch Wägung des Rückstandes, welcher nach dem Auflösen des Arsens zurückblieb. Das Wasserstoffgasvolum wurde auf eine Temperatur von 0° C. und 0,76 Met. Druck reducirt und hieraus das Gewicht berechnet.

Von den übereinstimmenden Analysen sind nur die mit Maximalwerthen für den Wasserstoff berücksichtigt, weil die Mengen desselben aus Gründen, welche ich unten anführen werde, etwas zu klein ausfallen muſs.

Als Durchschnitt von drei gut stimmenden Analysen erhielt ich aus 1 Grm. festen Arsenwasserstoff	0,00484 Grm. Wasserstoff.		
Die Formel $As_2 H$ verlangt .	0,00668	»	»
Die Formel $As H_2$ » .	0,0250	»	»

Man sieht, dafs die Menge des Wasserstoffs nur um 0,184 Proc. von der nach der Formel $As_2 H$ berechneten abweicht, während dieselbe von der Wasserstoffquantität, welche der Formel $As H_2$ entspricht, sehr erheblich differirt. Für 100 Gewichtstheile Wasserstoffarsen erhält man daher:

Gefunden		Berechnet	
As	99,516	As	99,332
H	0,484	H	0,668

Das Wasserstoffvolumen fällt wie bemerkt, bei dem Versuche etwas zu gering aus, und zwar aus folgenden Gründen. Beim Erhitzen entwickelt sich ein geringer gelblicher Rauch. Dieser rührt, was ich nicht entscheiden konnte, entweder von einer theilweisen Verflüchtigung des Wasserstoffarsens oder von einer Bildung von Arsen-Suboxyd her, in beiden Fällen wird dadurch die Wasserstoffmenge verringert. Beim Austreiben des Wasserstoffs wird ferner das Arsen in einem so fein vertheilten Zustande zurückgelassen, dafs wohl eine Verdichtung von Wasserstoff durch dasselbe anzunehmen ist. Ich glaube daher, dafs die Formel $As_2 H$ als der wahre Ausdruck für die Zusammensetzung des festen Arsenwasserstoffs zu betrachten ist. Damit ist auch zugleich die Analogie mit der entsprechenden Phosphorverbindung hergestellt.

Eigenschaften des Wasserstoffarsens. Der feste Arsenwasserstoff bildet ein specifisch leichtes sehr voluminöses Pulver von rothbrauner Farbe, dem Ansehen nach täuschend ähnlich dem Bleisuperoxyd. In sehr feiner Vertheilung scheint das Wasserstoffarsen eine gelbe Farbe zu haben, worauf die anfängliche Färbung der Lösung beim bereiten desselben aus der Legierung von Arsen-Zink hin-

deutet. Durch den Einflufs des directen Sonnenlichtes wird die Farbe dunkelbraun.

In Wasser, Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl, Steinöl und amerikanischem Erdöläther ist es vollkommen unlöslich.

Ob sich beim Erhitzen ein geringer Theil des Wasserstoffarsens unzersetzt verflüchtige, konnte nicht mit Bestimmtheit zur Entscheidung gebracht werden. Für eine Verflüchtigung spricht der Umstand, dafs bei der Bestimmung der Zusammensetzung der ganze Apparat mit einem, den Wänden anhaftenden widerwärtigen Geruche erfüllt war, welcher von dem des metallischen Arsens verschieden zu seyn schien. In diesem Falle liegt der Verflüchtigungspunkt jedenfalls sehr nahe dem Zersetzungspunkte der Verbindung.

Bei 200° C. wird die Verbindung zerlegt in reines Wasserstoffgas und Arsen.

In der Luft angezündet, verglimmt das Wasserstoffarsen mit einer gelben Flamme wie Zunder. Als Rückstand bleibt arsenige Säure, Arsenmetall und eine geringe Menge einer schwarzen Substanz, die arsenikhaltig ist und wahrscheinlich eine noch nicht bekannte Oxydationsstufe des Arsens ist. Es gelang mir nicht, eine zu einer genaueren Untersuchung erforderliche Menge dieses Körpers zu gewinnen. Bringt man das mäfsig erwärmte Wasserstoffarsen in reines Sauerstoffgas, so verbrennt es mit blau-weifser Flamme zu arseniger Säure unter Hinterlassung von einer Spur des schwarzen Körpers.

In rauchender Salpetersäure verbrennt der feste Arsenwasserstoff unter Lichterscheinung zu arseniger- und Arsensäure. In wässriger Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht löst er sich schon in der Kälte auf, ebenfalls unter Bildung von arseniger und Arsensäure.

Wasserfreie Schwefelsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung, beim Erwärmen dagegen oder beim Zubringen von einigen Tropfen Wasser tritt eine Reaction ein. Es bildet sich zuerst schweflige Säure und Wasser.

Als Rückstand bleibt Arsenmetall, bei weiterer Einwirkung aber wird auch das Arsen zu arseniger Säure oxydirt.

Rauchende Schwefelsäure bleibt in der Kälte ohne sichtbare Einwirkung auf den festen Arsenwasserstoff. Beim Erhitzen dagegen erfolgt unter Entweichen von schwefliger Säure vollständige Auflösung, indem das Arsen in arsenige Säure übergeht.

Verdünnte Schwefelsäure, sowie überhaupt verdünnte Säuren, mit Ausnahme der Salpetersäure, verhalten sich indifferent gegen das Wasserstoffarsen.

Durch längeres und anhaltendes Kochen mit Wasser tritt allmählich eine geringe Zersetzung ein, wobei arsenige Säure sich in dem Wasser auflöst. Schwefelwasserstoff- und Chlorwasserstoffsäure zersetzen den festen Arsenwasserstoff nicht.

In Königswasser löst sich die Verbindung leicht auf. Es bildet sich arsenige und Arsensäure, letztere in überwiegender Menge.

In Chlorgas fängt das Wasserstoffarsen Feuer und verbrennt vollständig zu Chlorarsen. Von Chlorwasser, wässriger unterchloriger Säure und unterchlorigsauren Alkalien wird es aufgelöst, ebenfalls unter Bildung von arseniger- und Arsensäure. Im letzten Falle ist die Einwirkung nicht sehr energisch und mufs durch die Wärme unterstützt werden.

In Bromdampf gebracht, bildet der feste Arsenwasserstoff unter Feuererscheinung Bromarsen und Bromwasserstoff; in gleicher Weise im Ioddampf, Iodarsen und Iodwasserstoff. Dieselben Verbindungen bilden sich auch, wenn man die Körper statt in Dampfform einwirken zu lassen, in dem einen Falle eine Auflösung von Brom in Schwefelkohlenstoff, in dem anderen Falle eine weingeistige Iodlösung anwendet.

Alkalien, Kali, Natron und Ammoniak in wässriger Lösung bewirken eine allmähliche Zersetzung, welche schon in der Kälte beginnt, und mit einer Bildung von arsensaurem Alkali verbunden ist.

Verbindungen des festen Arsenwasserstoffs mit andern Körpern habe ich bisjetzt nicht hervorbringen können.

Was schliefslich den physiologischen Wirkungen des Wasserstoffarsens betrifft, so habe ich während der Untersuchung an mir selbst folgende Erfahrung gemacht. Wie schon bemerkt, ist das Wasserstoffarsen ein sehr lockeres Pulver; wenn man bei genauerem Betrachten demselben zu nahe kommt, so genügt der durch die Nase gehende Inspirationsstrom, um eine Quantität des Pulvers mitzureifsen und in die Nase zu treiben. Hier lagert es sich auf der Schleimhaut ab und bewirkt eine leichte Entzündung, welche mit Anschwellung der unteren Nasenpartie verbunden ist. Dafs der feste Arsenwasserstoff, innerlich genommen, nicht anders wirkt als andere Arsenpräparate, dürfte hiernach wohl anzunehmen seyn.

Cassel, April 1863.

XI. *Ueber die elektrolytische Darstellung des Ozons und über die Natur dieses Körpers;* *von J. L. Soret aus Genf.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus d. Verhandl. d. naturhistor.-medicin. Vereins zu Heidelberg).

Vor einigen Jahren habe ich schon in einer kleinen Abhandlung [1]) darauf aufmerksam gemacht, dafs man weit gröfsere Mengen von Ozon erhält, wenn man das Wasser bei niedrigeren als bei gewöhnlichen Temperaturen elektrolytisch zersetzt. Das haben auch andere Beobachter bemerkt, doch wie ich glaube, ohne quantitative Bestimmungen zu machen. Ich habe auch damals die Mengen des Ozons bezeichnet, welche ich durch eine Methode gefun-

1) *Archives des Sc. Phys. et Nat. de Genève* 1854. *T.* XXV. *p.* 263. — Pogg. Ann. Bd. XCII, S. 304.

den hatte, die, wie ich selbst angegeben habe, nicht sehr genau war.

Ich habe neulich wieder Versuche über diesen Gegenstand mit Anwendung der weit genaueren Bunsen'schen Methode unternommen, bei welcher man schweflige Säure und eine titrirte Iodlösung zur Bestimmung der oxydirenden Körper gebraucht. Der durch einen elektrischen Strom entwickelte, Ozon enthaltende Sauerstoff wirkte auf eine neutrale Iodkaliumlösung, welche das Ozon vollkommen absorbirt, indem eine aequivalente Menge von Iod frei wird, die man nachher durch die erwähnte Methode analysirte.

Es ist mir gelungen bei der Elektrolyse der verdünnten Schwefelsäure (1 Volumen reiner concentrirter Schwefelsäure auf 5 Vol. destillirtes Wasser) viel bedeutendere Mengen von Ozon zu erhalten als bei meinen früheren Versuchen.

Die Bedingungen, welche die Zersetzungsapparate darboten und welche wie mir scheint, die Darstellung dieses Stoffs begünstigen, sind folgende:

1) Die an jedem Pole sich entwickelnden Gase waren von einander getrennt. Zu diesem Zweck war die negative Elektrode mit einer Thonzelle umgeben, über welche man eine kleine Glocke stellte, die in einer Glasröhre endigte, durch welche der Wasserstoff entwich.

2) Die Elektroden waren aus feinen Drähten von iridisirtem Platin gebildet, das heifst von einer sehr schwer oxydirbaren Legirung von Platin und Iridium, die jetzt für verschiedene Zwecke gebraucht wird. Man weifs, dafs, bei Elektroden von reinem Platin, der sich entwickelnde Sauerstoff oft eine Wirkung auf dieses Metall ausübt: das Platin wird zuerst oxydirt, aber das gebildete Oxyd wird bald beim Contact des Wassers wieder zersetzt, und so wird die Elektrode mit einem schwärzlichen, zerreibbaren Niederschlag bedeckt, der das Ozon sehr leicht zu zerstören scheint. Mit iridisirtem Platin wird diese Oxydation gewöhnlich vermieden, und die Elektrode bleibt blank und glänzend. Wird aber dieses Metall unter besonderen Um-

ständen auch mit demselben porösen Niederschlag bedeckt, so nimmt gleich das Verhältnifs des Ozons ab [1]).

3) Das Gefäfs, worin das Wasser zersetzt wurde, war ziemlich geräumig. In diesem Falle, besonders wenn die Elektrolyse in den unteren Schichten der Flüssigkeit stattfindet, erheben sich die erwärmten Theile an die Oberfläche, und es wirkt der Strom immer auf die kälteren Theile der Flüssigkeit, deren Temperatur die des umgebenden Mediums nur um wenige Grade übersteigt. — Es ist auch möglich, dafs man mit solchen geräumigen Apparaten eine störende Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds vermeidet, das, wie Meidinger gezeigt hat, sich unter diesen Umständen ebenfalls bildet.

Mit einem, diese Bedingungen erfüllenden Apparat, bei Gebrauch einer Bunsen'schen Säule von 10 bis 12 Elementen, und bei nur schwacher Abkühlung in Wasser von 5 bis 6 Graden, habe ich schon ein Verhältnifs von ungefähr 1 Theil (an Gewicht) Ozon auf 100 Theile entwickelten Sauerstoff erhalten, (unter der Annahme, dafs das Ozon blofs in einem allotropischen Zustand des Sauerstoffs bestehe, und dafs jener Stoff bei Absorption durch Iodkalium eine aequivalente Menge von Iod frei mache). Dieses Verhältnifs ist jedoch nicht absolut constant und hängt von mehren Umständen ab.

Bei Abkühlung des Apparats in einer Mischung von Eis und Kochsalz, habe ich mehr als 2 Proc. Ozon erhalten,

1) Dieser Wirkung schreibe ich es zu, dafs der durch den Extrastrom eines Ruhmkorff'schen Apparats entwickelte Sauerstoff kein Ozon enthält. Ich hatte vorausgesetzt, das man bei jener Anordnung, die von de la Rive ersonnen und von ihm unter dem Namen »elektro-chemischer Condensator« beschrieben ist, grofse Mengen von Ozon erhalten würde. In diesem Falle werden in der That sehr starke, aber sehr kurz dauernde aufeinander folgende Ströme hervorgebracht, so dafs der Elektrolyt sich nicht so rasch erwärmen kann, als wenn der Strom constant wäre. Aber die positive Elektrode von iridisirtem Platin wird bald mit einer braunen Schicht bedeckt, und es zeigt sich kein Ozon. Ja man findet sogar, wenn man später denselben Apparat mit gewöhnlichen Strömen anwendet, dafs er nicht wenig von seiner Fähigkeit, Ozon zu bilden, verloren hat.

wenn der entwickelte, Ozon enthaltende Sauerstoff unmittelbar durch die Iodkaliumlösung zog. Wenn man das Gas in einem über destillirtem Wasser aufgestellten Kolben sammelte, so löste sich ein ziemlich bedeutender Bruchtheil des Ozons im Wasser auf, und folglich wurde die Menge des im Gase zurückbleibenden Ozons etwas kleiner.

Dieses Verhältnifs ist viel gröfser als die von Baumert [1]) und von Andrews [2]) durch Elektrolyse erhaltenen, denn diese haben nicht mehr als zwei oder drei Tausendstel gefunden.

Das Ozon enthaltende Gas scheint die Austrocknung durch Schwefelsäure ohne Zerstörung zu ertragen. Beim Contact mit Iodkalium giebt es weifse Dämpfe, die nur langsam verschwinden.

Diese Methode, nach der eine bedeutende Ozonmenge leicht bereitet werden kann, mufs es möglich machen einige noch streitige Fragen zu entscheiden. Die Chemiker stimmen über die Natur dieses Stoffs noch nicht untereinander überein, wenigstens in dem Falle, dafs er durch Elektrolyse dargestellt ist, indem manche ihn als einen allotropischen Sauerstoff, andere als ein der Formel HO_3 entsprechendes Wasserstoffsuperoxyd betrachten.

Diese letztere Meinung ist hauptsächlich auf die Versuche Baumert's gegründet, die, wie es scheint, mit der gröfsten Sorgfalt gemacht worden sind. Der am meisten beweisende Versuch Baumert's ist derjenige, welchen er folgendermafsen beschrieben hat [3]): »Man beschlägt die Wände einer engen langen Glasröhre mit einem hauchartigen Anflug von wasserfreier Phosphorsäure, was am leichtesten durch einen trocknen Luftstrom, der das ebengebil-

1) Pogg. Annalen 1853. Bd. LXXXIX S. 38. 1856 Bd. XCIX. S. 88.

2) *Phil. Transact for* 1856. *Part I*, *p*. 1. Gegen die Genauigkeit der hier erwähnten Resultate hat man eingewendet, dafs Andrews, um das Ozon zu absorbiren, eine Iodkaliumlösung anwendete, zu welcher er ein wenig Salzsäure hinzugesetzt hatte; hierbei konnte auch der gewöhnliche Sauerstoff eine kleine Menge Iod frei machen.

3) Pogg. Ann. 1853. Bd. LXXXIX, S. 36.

dete Verbrennungsproduct des Phosphors durch die Röhre treibt, geschehen kann. Läfst man durch diese Röhre vollkommen getrocknetes Ozon treten, so bleibt die Phosphorsäure unverändert. Wird aber die Mitte der Röhre schwach erhitzt und damit das Ozon zersetzt, so löst das gebildete Wasser die wasserfreie Phosphorsäure jenseits der Flamme nach der Richtung des strömenden Gases hin auf, während die Phosphorsäure diesseits der Flamme keine Veränderung erfährt.« Gegen diese Ansicht, dafs das auf solche Weise als vorhanden constatirte Wasser ein Zersetzungsprodukt des Ozons sey, hat Marignac [1]) eingewendet: nichts beweise hinreichend, dafs der elektrolytische Sauerstoff nicht mit einer kleinen Menge Wasserstoff gemischt sey, welche durch die die Elektroden trennende Thonzelle diffundirt wäre. So wäre die Wasserbildung nach der Erhitzung erklärt.

Ich habe diese Frage auf folgende Weise untersucht: Es ist leicht eine Entwickelung von elektrolytischem Sauerstoff ohne gleichzeitige Darstellung von Wasserstoff folglich ohne mögliche Diffusion desselben zu erhalten. Es genügt dazu, verdünnte Schwefelsäure in ein Gefäfs, in welchem die positive Elektrode steht, zu bringen; in dieses Gefäfs stellt man eine mit schwefelsaurem Kupfer gefüllte Thonzelle, in welche ein Kupferblech als negative Elektrode eingetaucht wird.

Mit einem solchen geräumigen Apparat, und bei Anwendung eines feinen, in eine gebogene Glasröhre eingeschmolzenen Drahtes von iridisirtem Platin, als positive Elektrode, habe ich Sauerstoff erhalten, der viel Ozon enthielt. Derselbe wurde mittelst einer kleinen, auf die Elektrode gestellten Glasglocke gesammelt, an welche oben eine gebogene Glasröhre angeschmolzen war. Das sich entwickelnde Gas wurde zuerst vollkommen getrocknet, indem es durch lange weite Röhren geleitet wurde, welche mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt waren und fast horizontal lagen, so dafs der Sauerstoff dieselben sehr langsam,

1) *Archives des Sc. Phys. et Nat. de Genève* 1853. Bd. XXIV. S. 384.

Blase nach Blase, durchzog. Er trat dann in ein kleines Gefäfs, von wo man ihn nach Belieben in eine Iodkaliumlösung einführen konnte, um den Ozongehalt zu bestimmen oder in eine mit Phosphorsäure beschlagene Glasröhre, um den Hauptversuch Baumert's [1]) zu wiederholen. In diesem Apparat war das Gas nirgends in Berührung mit metallischen oder organischen Stoffen; alle Verschlüsse geschahen durch Glas oder concentrirte Schwefelsäure.

Bei diesem Verfahren habe ich gar keine Veränderung des Phosphorsäure-Anflugs jenseits des erhitzten Punktes der Röhre bemerken können, und doch war die Ozonmenge, durch das Mittel von zwei Bestimmungen, eine am Anfang des Versuchs, die andere am Ende desselben, annähernd berechnet, sehr bedeutend. Bei einem Versuch zum Beispiel hätten mehr als 18 Milligrammen Wasser, nach der niedrigsten Berechnung, in die Phosphorsäure-Röhre eintreten müssen, wenn das Ozon der Formel HO_3 entspräche. — Wenn man aber den Apparat mit schwefelsaurem Kupfer durch ein gewöhnliches Voltameter ersetzte, in welchem die Gase durch eine Thonzelle auf's beste getrennt waren, so sah man im Gegentheil nach kurzer Zeit die Phosphorsäure sich auflösen.

Das Resultat dieses Versuchs habe ich noch auf die folgende Weise geprüft: die durch Phosphorsäure beschlagene Röhre wurde durch eine einfache Glasröhre ersetzt, die an einem Punkt von einer Gaslampe ebenfalls erhitzt war, um das Ozon zu zerstören. Mit dieser Röhre war sodann eine gewogene U-förmige Röhre verbunden, die mit concentrirter Schwefelsäure durchtränkten Bimstein enthielt. Am Anfang des Versuch liefs man das Gas eine

1) Das sinnreiche Verfahren Baumert's ist aufserordentlich empfindlich: wenn die Röhre mit Phosphorsäure sehr leicht beschlagen wird, so ist es schwer sie so schnell an ihre Stelle zu bringen, dafs die kleine Menge feuchter Luft, die dabei in sie hineinkommt, nicht den Anflug auf eine gewisse Weite zerstöre; aber, wenn diese Wirkung stattgefunden hat, so beobachtet man keine fernere Veränderung, falls das durch die Röhre tretende Gas vollkommen getrocknet ist.

halbe Stunde durch die Iodkaliumlösung gehen, und bestimmte die frei gewordene Iodmenge. Dann liefs man das Gas während vier Stunden durch die erhitzte Röhre und durch die gewogene Röhre gehen, indem man die Temperatur des Elektrolytes und die Intensität des durch eine Tangenten-Bussole geleiteten elektrischen Stromes von Zeit zu Zeit beobachtete, um sich zu versichern, dafs die Umstände der Ozondarstellung nicht bedeutend verändert wurden. Am Ende des Versuchs wurde das Gas wieder während einer halben Stunde in Iodkalium eingeführt, und von neuem die Ozonmenge bestimmt. Vor der Wägung der U-förmigen Röhre wurde der in derselben zurückgebliebene Sauerstoff durch trockene Luft verdrängt. — In den ersten auf solche Weise gemachten Versuchen hat die U-förmige Röhre nur eine sehr kleine Gewichtsvermehrung etwa um 1 Millg. erlitten, welche man auf Rechnung der im Verfahren liegenden Fehlerquellen setzen mufs, da der Apparat zur Hervorbringung des trocknen Luftstroms am Ende des Versuchs nicht so vollkommen als möglich war. Bei den zwei letzten Versuchen aber, in welchen man eine bessere Einrichtung anwendete, bei der der Luftstrom hervorgebracht werden konnte, ohne dafs der Apparat aus-einander genommen werden mufste, hat man keine Gewichtsveränderung der U-förmigen Röhre erhalten; und die Wassermengen, welche man bei der Annahme, dafs Ozon der Formel HO_3 entspräche, hätte finden müssen, waren bei diesen Versuchen 0,0201 Grm. und 0,0195 Grm.

Diese Resultate scheinen mir zu beweisen, dafs der Einwurf Marignac's gegründet ist, und dafs das elektrolytische Ozon kein Wasserstoffoxyd ist.

Ich benutze diese Gelegenheit dem Hrn. Hofrath Bunsen meinen besten Dank für die freundliche Erlaubnifs, diese Versuche in seinem Laboratorium zu machen, und für den gütigen Rath, den derselbe mir ertheilt hat, auszusprechen.

XII. *Krystallform und optisches Verhalten des schwefelsauren Thalliumoxydes; von Victor von Lang.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus d. Phil Mag. für April 1863.)

Die untersuchten Krystalle gehören dem rhombischen Systeme an und sind Combinationen der Flächen

100, 010, 110, 210, 101, 111;

dieselben sind isomorph dem entsprechenden Kalisalze, indem man für die krystallographischen Elemente der beiden Verbindungen folgende Werthe hat

$$Th\,SO_4 \ldots a : b : c = 1 : 0{,}7319 : 0{,}5539$$
$$K\,SO_4 \ldots a : b : c = 1 : 0{,}7461 : 0{,}5727.$$

Die Flächen spiegeln sehr gut und zeigen Diamantglanz, wahrscheinlich weil das Thallium in Folge seines höheren chemischen Aequivalents stärker in der Verbindung hervortritt.

Für die Orientirung der optischen Elasticitätsaxen wurde das Schema

b a c
+

gefunden; also nicht das des schwefelsauren Kalis, sondern vielmehr das des entsprechenden Ammoniaksalzes. Der Verfasser hatte überhaupt bisjetzt Gelegenheit folgende Verbindungen aus dieser isomorphen Gruppe zu untersuchen

	SO_4	SeO_4	TeO_4	CrO_4
Am	b a c +	b a c −		
K	a c b +		a c b +	a c b −
Th	b a c +			

Es würde nicht nur interessant seyn, einige der Nieten dieser Tabelle auszufüllen, sondern auch wichtig, wenig-

stens die schwefelsauren Salze der neuen Elemente Caesium und Rubidium zu untersuchen, da sie in dieselbe isomorphe Gruppe gehören. Leider konnte der Verfasser dieselben bisjetzt nicht erhalten, obwohl wahrscheinlich ein oder zwei Kryställchen zum Ziele führen würden. Einen ferneren Gegenstand der Untersuchung würde der Einfluſs bilden, welchen die Substitution von Alkohol-Radikalen in das schwefelsaure Ammoniak auf dessen optische Verhältnisse ausübt, vorausgesetzt, daſs dabei die Krystallgestalt nicht geändert werde.

XIII. *Analyse des Meteor-Eisens von der Hacienda St. Rosa in Mexico; von Herm. Wichelhaus, stud. philos.*

Das Handstück, mit dem nachstehende Analyse ausgeführt wurde, stammt aus der Gegend der Hacienda St. Rosa im Staate Coahuila in Mexico, wo, nach mündlichen Mittheilungen des Hrn. Prof. Posselt, Eisen meteorischen Ursprungs theils in groſsen Blöcken zerstreut umherliegt, theils auf eine weite Strecke sich durch das Gesteingeröll hinzieht.

Ein gröſseres Stück dieser Masse befindet sich in der mineralogischen Sammlung der Universität Heidelberg: äuſserlich mit einer schwer ablösbaren Oxyd-Schicht von brauner Farbe überzogen, stellt es eine derbe, dichte Masse dar und zeichnet sich durch hakigen Bruch aus. Weder gröſsere Poren, noch Blätter-Durchgang sind wahrzunehmen. Das Ansehen ist durchaus homogen und das Gewicht ziemlich bedeutend.

Nach Entfernung des äuſseren Ueberzugs, die bei dem kleinen, mir übergebenen Stücke zunächst vorgenommen wurde, trat eine deutlich stahlgraue Farbe hervor. Die

sogenannten Widmanstätten'schen Figuren waren nicht hervorzubringen, obwohl das dichte Gefüge der Masse eine ziemlich ununterbrochen polirte Fläche ermöglichte. Der Grund hiervon scheint in der geringen Menge des vorhandenen Schreibersits, die sich bei der Analyse herausstellte, zu liegen, wie diefs bereits bei anderen Meteoreisen-Analysen, die in Wöhler's Laboratorium ausgeführt sind, bemerkt wurde.

Die Trennung der in Chlorwasserstoffsäure löslichen und unlöslichen Bestandtheile wurde nun, um die Bildung von Kohlenwasserstoff zu vermeiden, in der Weise bewirkt, dafs das ganze Stück, an einem mit Guttapercha überzogenen Platindrahte befestigt, als positiver Pol einer elektrischen Kette neben einem, als negativer Pol dienenden Platinbleche in mäfsig starke Chlorwasserstoffsäure eingesenkt und so der Wirkung des durch den Strom ausgeschiedenen Chlor ausgesetzt wurde.

Die so erhaltene Lösung, durch mehrfaches Digeriren des Rückstandes mit Chlorwasserstoffsäure vervollständigt, wurde in ein Tropfglas gespült und in verschiedene, gewogene Portionen getheilt, von denen zwei kleinere zu Proben auf Mangan, Schwefel, Kupfer usw. dienten, während die gröfste verwandt wurde, um Eisen und Phosphor, Nickel und Kobalt zu bestimmen. Die Trennung geschah mit kohlensaurem Baryt und der erhaltene Eisen-Niederschlag war bedeutend genug, um, nachdem er gewogen, theilweise zur Phosphorsäure-Bestimmung, theilweise zur Probe auf Chromoxyd verwandt zu werden.

Der in Chlorwasserstoffsäure unlösliche Rückstand, der 1,262 Proc. des Ganzen ausmachte und aus glänzenden, krystallinischen Nadeln von Phosphornickeleisen bestand, wurde durch Salpetersäure nicht angegriffen, erst durch Salpeter-Salzsäure gelöst und in ähnlicher Weise bestimmt, wie die Lösung.

Die so gefundene Zusammensetzung ist folgende:

a) Lösung (auf's Ganze berechnet).

Fe :	95,54 Proc.
Ni :	2,902
Co :	0,532
P :	0,868

b) Rückstand (auf's Ganze berechnet).

Fe :	0,532 Proc.
Ni :	0,361
Co :	0,018
P :	0,178

zusammen:	Fe :	96,072 Proc.
	Ni :	3,263
	Co :	0,55
	P :	1,046
		100,931 Proc.

Diese Zahlen stimmen im Allgemeinen mit den im Journal für pract. Chemie Bd. LXVI, S. 425 angegebenen, die ein Meteoreisen von demselben Fundorte betreffen, überein. Der Procentsatz des Phosphornickeleisens ist dort etwas gröfser gefunden; daher auch bereits eine Andeutung Widmanstätten'scher Figuren zu sehen war. Doch bleibt es wahrscheinlich, dafs die ganze, in erwähnter Gegend vorhandene Masse von einem einzigen, grofsen Falle herrührt.

Bunsen's Laboratorium, Heidelberg im Febr. 1863.

Zusatz.

Es sey mir erlaubt, hier einige Bemerkungen hinzuzufügen, die mir Prof. G. Rose in Bezug auf den mineralogischen Theil der vorstehenden Notiz, die ich ihm gezeigt hatte, mitgetheilt hat. (P.)

Das Meteoreisen von St. Rosa in Mexico kommt in seiner Beschaffenheit mit denen von Braunau und Claiborn überein, (Vergl. mein systematisches Verzeichnifs der Meteoriten des mineral. Museums d. Berliner Universität in diesen Annalen Bd. 118, S. 419) und besteht wie diese nur

aus Stücken eines Individuums ohne schalige Zusammensetzung. Wenn man dasselbe zerbricht oder vielmehr zerreifst, was bei seiner Zähigkeit immer nur schwer von statten geht, so sieht man, dafs es sehr vollkommen nach drei untereinander rechtwinkligen Richtungen, parallel den Flächen des Hexaëders, spaltbar ist. Geätzt zeigen sich nun keine Widmanstätten'sche Figuren, aber wie auch bei dem künstlich dargestellten Eisen, auf den Spaltungsflächen oder besser noch auf diesen parallel geschliffenen und polirten Flächen eng nebeneinander liegende Streifen, die nach sechs Richtungen, parallel den beiden Diagonalen der Hexaëderfläche und parallel den Linien gehen, die von einer Ecke nach den Mitten der gegenüberliegenden Seiten gezogen werden können. Aufserdem sieht man nun eine Menge sehr kleiner hervorragender kleiner prismatischer Krystalle von dem in verdünnter Salpetersäure unlöslichen Phosphornickeleisen, die nach drei Richtungen, parallel den Kanten des Hexaëders liegen, und die ich in meinem Aufsatz über den Asterismus des Meteoreisens beschrieben habe. Monatsberichte der k. preufs. Akad. d. Wiss. Oct. 1862 und Pogg. Ann. Bd. CXVII, S. 632).

Ueber das Vorkommen des Meteoreisens von St. Rosa ist sonst noch zu vergleichen die Abhandlung von Burkart in Leonhard und Bronn's Neuem Jahrbuch für Min. etc. 1856 S. 277.

Berlin den 9. März 1863.

G. Rose.

XIV. *Ueber Foucault's Bestimmung der Parallaxe der Sonne; von F. Place.*

(Briefliche Mittheilung.)

In dem mir soeben zugehenden dritten Hefte Ihrer Annalen findet sich (S. 485) ein Aufsatz, laut dessen die Parallaxe der Sonne = 8″,86 und die Lichtgeschwindigkeit = 298 Millionen Meter seyn solle.

Man darf sich mit der Herleitung der bisher gebräuchlichen Zahlen (besonders der aus den Venus-Durchgängen berechneten Parallaxe = 8″,57116) nur wenig beschäftigt haben, um zögernd und fast mit Misstrauen diese neuen Zahlen aufzunehmen.

Ich war bemüht, eine Fehlerquelle zu entdecken, welcher es gelungen seyn sollte, dem großsen französischen Experimentator zu entgehen. Gestatten Sie mir, einen Gedanken zu äußsern, den ich nicht zu verbannen vermag.

Soviel mir erinnerlich ist, wird die Lichtgeschwindigkeit durch die Gröfse derjenigen Verschiebung gemessen, welche der zurückkehrende Lichtstrahl gegen den einfallenden erlitten hat; zur Messung dieser Verschiebung dient ein *Mikrometer*. Nun habe ich aber in meiner Dissertation[1]) darauf hinzuweisen gesucht, dafs *alle* Mikrometer fehlerhaft seyen. Ich rede nicht sowohl davon, dafs die einzelnen Intervalle ungleiche Gröfse haben; sondern davon, dafs die ganze überhaupt getheilte Länge keineswegs so viel beträgt, wie der Verfertiger angiebt; soll sie zum Beispiel 1 Millimeter betragen, so wird sie — bei den *besseren* Künstlern — in der That zwischen 0,95 und 1,05 Millim. liegen. Diese ganz unleugbare Thatsache, zusammengehalten mit der immerhin mühsamen Erforschung des *absoluten* Werthes der Intervalle einerseits, andererseits aber mit der unbegreiflichsten Sorglosigkeit, mit der selbst gute Experimentatoren die aus den delicatesten Messungen hergeleiteten Constanten auf

1) Ueber die Prüfung der Glasmikrometer, Berlin 1860, 8°.

ein so wenig sicheres Maafs gründen; — diefs, sage ich, kann wohl geeignet genannt werden, so lange den neuen Zahlen hindernd im Wege zu stehen, bis Hr. Foucault nachgewiesen haben wird, auf welchem Wege er diese Fehlerquelle umgangen habe.

Noch wäre es mir lieber gewesen, die Delambre'sche Aberrationsconstante = 20″,255 angewandt zu sehen, anstatt der Zahl 20″,45; weil bei mir die Ueberzeugung feststeht, dafs die Struve'sche Constante = 20″,4451 nicht frei sey von dem Einflusse der Verzögerung, den das Licht *im Objective* des Fernrohres erleide. Indessen legte seiner Zeit Hr. Prof. Encke auf eine (in diesem Nicht-Beachten des Objectives begründete) Notiz so wenig Gewicht, dafs ich dieselbe nicht wiederholen will.

XV. *Ueber die Aenderung der Tonhöhe bei Leitung von Tönen durch verschiedene Medien; von Hrn. Sydney Ringer,*

Vormals Assistent am Hospital des *University College* in London.

(*Proceedings of the Royal Society Vol. X, p.* 276.)

Nachdem ich beobachtet, dafs die Tonhöhe der Herzgeräusche (*cardiac murmurs*) verschiedene, von der Beschaffenheit des leitenden Körpers abhängige Veränderungen erleidet, wurden die folgenden Versuche erdacht, um die am menschlichen Körper gemachten Beobachtungen zu verallgemeinern und sicherer festzustellen.

Die Versuche wurden mit einer Stimmgabel gemacht, die anfangs dicht am Ohr und aufser Berührung mit einem resonirenden Körper gehalten, dann auf den zu experimentirenden Körper gesetzt und endlich durch die Substanz desselben hin behorcht wurde. Die durch diese beiden

letzten Methoden erhaltene Veränderung der Tonhöhen war der Art noch immer dieselbe, aber nicht dem Grade nach; die Veränderung war beständig gröfser, wenn der Ton durch das Medium des leitenden Körpers gehört wurde.

Starre Körper.

Ein 13 Fufs langes Brett wurde auf die Rücklehne zweier Stühle gelegt (*balanced*). Darauf setzte man die Stimmgabel in Schwingungen, erst aufser Berührung mit dem Brett, dann an einem Ende desselben, während das Ohr sich an dem anderen befand. Der Ton zeigte sich sehr wahrnehmbar vertieft.

Da Bretter von verschiedenen Holzarten nicht zu erlangen waren, wurden Tische benutzt. Von allen so untersuchten Hölzern, vertiefte Tannenholz (*deal*) den Ton am meisten. Die Vertiefung war in der That immer der Porosität des Holzes proportional [1]). Der Ton sank um so mehr, je gröfser der Abstand von der Stimmgabel war.

Elfenbein vertiefte den Ton*, Glas und Eisen erhöhten ihn. Die beiden letzten Substanzen schwächten bei der Leitung des Tons seine Intensität bedeutend, weit mehr als die genannten anderen Substanzen.

Die Muskelsubstanz des Herzens vertiefte den Ton, Haut und Zellgewebe dagegen erhöhten ihn.

Flüssigkeiten.

Eine grofse Wanne (*foot-pan*) wurde mit Wasser gefüllt und die schwingende Stimmgabel theilweis in dasselbe gesteckt; allein da auf diese Weise kein Ton ohne einen resonirenden Körper gehört werden konnte, so wurde zu diesem Zweck ein rundes Stückchen Holz benutzt. Erst

1) Dr. Wylde, Vorsteher (*conductor*) der philharmonischen Gesellschaft, hatte die Güte, bei den mit * bezeichneten Versuchen meine Schlüsse zu prüfen; er fand sie vollkommen richtig. Auch viele Personen von scharfem Gehör bestätigten meine Versuche. Niemals war ihr Urtheil mit dem meinigen im Widerspruch.

stellte man die Stimmgabel auf dieses und behorchte sie, dann brachte man sie mit dem Holze unter Wasser, und tauchte auch das Ohr in Wasser. Der so beobachtete Ton fand sich entschieden erhöht. Jeder Einwand gegen diese Anstellungsweise des Versuchs wurde durch folgende Abänderung desselben beseitigt. Es wurden die Augen fest verschlossen und nun liefs sich jede Aenderung in der Lage der Stimmgabel, nämlich ihre gröfsere oder geringere Entfernung von dem Ohr, genau durch die Aenderung der Tonhöhe bestimmen.

Nächstdem wurde eine Glasröhre von 29 Zoll Länge und 0,75 Zoll Durchmesser an dem einen Ende mit einem Diaphragma von Guttapercha, Wachstaft (*oil-silk*) oder Blase verschlossen (dabei zu jeder Reihe vergleichender Versuche ein und dasselbe Diaphragma genommen) und dann die Röhre mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt. Nachdem das Ohr an das Diaphragma gebracht worden, wurde die schwingende Stimmgabel oben in die Flüssigkeit eingeführt, mit der Vorsorge, dafs weder ein Finger noch die Stimmgabel mit dem Glase in Berührung kam. Versuche in dieser Weise ausgeführt, ergeben die folgenden Resultate.

Wasser erhöhte den Ton sehr wahrnehmbar*, *Alkohol* noch mehr, *Aether* ebenfalls.

Eine Lösung von kohlensaurem Natron von demselben specifischen Gewicht wie Blut erhöhte den Ton mehr als reines Wasser. Eine gesättigte Lösung erhöhte ihn noch stärker.*

Schwefelsaurer Baryt, in Wasser suspendirt, erhöhte ihn mehr als irgend eine andere Flüssigkeit, die man versuchte.

Berlinerblau, in Wasser suspendirt, erhöhte ihn mehr als Wasser, doch weniger als schwefelsaurer Baryt.

Aus diesen Resultaten geht hervor, dafs einfache Flüssigkeiten den Ton desto mehr erhöhen, je geringer ihr specifisches Gewicht, und dafs der Zusatz irgend einer Substanz (obwohl das specifische Gewicht vergröfsernd), gleich-

viel ob gelöst oder suspendirt, ihn ebenfalls erhöht, jedoch bei Suspension der Theilchen mehr als bei Lösung derselben.

Die Thatsache, dafs verschiedene Flüssigkeiten den Ton in verschiedenem Grade erhöhen, schliefst die Möglichkeit aus, dafs die Erhöhung von dem Glase oder irgend einem anderen angewandten Material herrührt, falls nicht die im Gewicht veränderte Flüssigkeit auf die Spannung des Diaphragmas einwirkt. Allein die Thatsache, dafs die Veränderung der Tonhöhe keine Beziehung zeigt zum specifischen Gewicht der Flüssigkeit, schliefst diese Fehlerquelle aus.

Die folgenden Versuche wurden angestellt, um den Einflufs von fliefsendem Wasser auf die Tonhöhe zu ermitteln.

In eine Kautschuckröhre von 13 Zoll Länge und $\frac{3}{4}$ Zoll Durchmesser wurde ein Trichter eingefügt, und dicht unter demselben eine kleine Oeffnung gemacht, eben grofs genug um den Stiel der Stimmgabel hineinzustecken. Während durch diese Röhre beständig Wasser flofs, wurde das Stethoskop (bedeckt mit einem Diaphragma) an verschiedene Stellen derselben angelegt. Hiedurch fand sich der Ton desto wahrnehmbarer erhöht, je entfernter von der Stimmgabel das Stethoskop an die Röhre angelegt ward. Bei einer Entfernung von $2\frac{1}{2}$ Zoll war die Erhöhung leicht zu vernehmen.

Da das Stethoskop unglücklicherweise nicht zur Hand war, konnte Dr. Wylde sein Ohr nur direct an die Röhre bringen und deshalb von diesem Versuch nicht so entschieden sprechen wie von den übrigen; doch war auch er der Meinung, dafs der Ton höher geworden.

Nächstdem suchte man zu ermitteln, ob die blofse Bewegung des Wassers die Ton-Erhöhung schwäche oder steigere. Und wirklich schien, als dieselbe Stelle der Röhre behorcht ward, die blofse Bewegung der Flüssigkeit den Ton um ein sehr Kleines zu erhöhen. Doch war der Unterschied in *Intensität* am hervortretendsten [1]).

1) Es folgen nun einige Versuche über die Herzgeräusche, die wir hier, wie weiterhin noch ein Paar, als nur physiologisch übergehen. P.

Wenn eine Taschenuhr erst fest ans Ohr gedrückt und dann langsam fortgeführt wird, hört man das Ticken in Tonhöhe steigen proportional der Entfernung, in welche die Uhr gebracht worden ist.

Nimmt man statt der Uhr eine Stimmgabel, so kann man dasselbe noch deutlicher wahrnehmen*. Denn, wenn man die Stimmgabel, entweder frei oder besser auf einem Resonanzkasten schwingend, langsam von dem Ohr entfernt wird man, je weiter man sie entfernt, den Ton steigen hören.

Das Echo eines musikalischen Tons ist höher als dieser.

Die Substanzen, welche bei den obigen Versuchen den Ton vertieften, haben eine Eigenschaft gemein, nämlich Porosität, und, so weit es sich ermitteln liefs, war die Vertiefung proportional dieser Eigenschaft. Es ist möglich, dafs die kleinen Höhlungen, welche diese Substanzen einschliefsen, resonirend wirken und die Vibrationen von ihren Wänden so reflectiren, dafs sie mit einander interferiren und dadurch in Anzahl schwächen. Der folgende Versuch scheint diese Vermuthung zu unterstützen. Es ist wohl bekannt, dafs wenn eine schwingende Stimmgabel schief auf einen Tisch gestellt wird, eine laute Resonanz erfolgt, dafs aber, wenn man sie parallel mit sich auf der Oberfläche des Tisches fortführt, die Resonanz des letzteren sogleich aufhört, weil die Vibrationsebenen mit einander interferiren: allein wenn man die Stimmgabel so langsam fortführt und so, dafs die Resonanz nicht vollständig zerstört wird, hört man die Tonhöhe ein wenig sinken.

Stellt man ferner die Stimmgabel auf seinen Kopf und horcht erst mit geöffnetem, und dann mit verschlossenem Ohr, so findet man die Tonhöhe etwas vertieft.

Bei allen den Versuchen, bei welchem die Tonhöhe durch Leitung erhöht war, fand sich die *Tonstärke* vermindert proportional dieser Erhöhung; und sonach scheint es, dafs alle Körper die Tonhöhe erhöhen proportional der Schwierigkeit, mit der sie Schwingungen aufnehmen und fortleiten.

Dr. Scott Alison hat durch einige neuere Versuche gezeigt, dafs die Leitungsfähigkeit der Media in Bezug auf Schnelligkeit, nicht der in Bezug auf Intensität entspricht. Von allen untersuchten Substanzen war Eisen der schlechteste Leiter rücksichtlich der Intensität, und, wie sich fand, hob dasselbe die Tonhöhe am meisten.

Die obige Erklärung wird einigermafsen wahrscheinlich durch die Thatsache, dafs in allen Fällen die Erhöhung gröfser ist bei einem schwachen Ton als bei einem starken. Dr. Wylde sagt mir, es sey den Musikern längst bekannt, dafs ein schwacher Ton sich etwas höher gestimmt erweise als ein starker, wenn er unter diesen Umständen durch das Medium der Luft aufgefangen wurde. Diejenigen Körper dagegen, welche die Tonhöhe vertiefen, thun es um so mehr bei einem schwachen Ton.

Wegen meiner sehr beschränkten Kenntnifs in der Akustik gebe ich diese Erläuterungen nur mit äufserstem Mifstrauen. Beim Nachschlagen der Literatur über diesen Gegenstand fand ich die einzige Angabe über Aenderung der Tonhöhe durch Leitung beim Dr. Walshe [1]), welcher sie dem Durchgange der Schwingungen durch »*varying media*« zuschreibt.

XVI. *Bestimmung der Wellenlänge einiger hellen Spectrallinien; von J. Müller.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus d. Verhandl. d. Freiburger Gesellschaft).

Da gutgetheilte Glasgitter das einfachste und genaueste Mittel bieten um die Wellenlänge für verschiedenfarbige Strahlen zu ermitteln, so benutzte ich ein ausgezeichnetes Gitter von Nobert zu Barth in Pommern, welches ich kürzlich erhalten hatte, um die Wellenlänge der rothen *Lithium-*

1) *Disease of the Lungs, Heart and Aorta, Edit. II*, S. 151.

linie (*Liα*), der gelben *Natriumlinie* (*Naα*) und der blauen *Strontiumlinie* (*Srδ*) zu bestimmen.

Dieses Gitter hatte 2001 Striche auf einer Breite von 4 pariser Linien; der Abstand von der Mitte eines Striches bis zur Mitte des nächsten, eine Gröfse, die wir mit b bezeichnen wollen, betrug also 0,002‴. Es wurde auf dem mittleren Tischlein eines kleinen Babinet'schen Goniometers so befestigt, dafs seine Ebene rechtwinklich stand auf der Axe des Spaltenrohrs. Vor dem Spalt wurde alsdann ein Gaslämpchen aufgestellt, dessen Flamme durch *Lithium roth gefärbt* wurde.

Zunächst wurde nun das Fernrohr so gerichtet, dafs das Fadenkreuz auf die rothe Lithiumlinie des ersten Spectrums links und dann, dafs es auf die rothe Lithiumlinie des ersten Spectrums rechts eingestellt war und für jede dieser beiden Stellungen der Nonius abgelesen. Bezeichnen wir die rothe Lithiumlinie des ersten Seitenspectrums mit *Liα*1, so ergab sich der Stand des Nonius für

*Liα*1 rechts 72° 41′
*Liα*1 links 55 28

mithin der Ablenkungswinkel jedes der rothen Streifen *Liα*1 von der Mitte des Beugungsbildes, also $x = 8^{\circ}\ 36{,}5'$.

Für die Wellenlänge λ des rothen Lithiumlichts haben wir

$$\lambda = b \sin x = 0{,}002 \,.\, 0{,}149679 = 0{,}00029936'''$$

In gleicher Weise wurde die Ablenkung des rothen Lithiumstreifens *Liα*2 von der Mitte des Beugungsbildes gemessen und dafür der Werth $y = 17^{\circ}\ 27{,}5$ gefunden. Darnach ergiebt sich für die Wellenlänge des rothen Lithiumlichtes

$$\lambda = b\ \frac{\sin y}{2} = 0{,}002\ \frac{\sin\ (17^{\circ}\ 27{,}5')}{2} = 0{,}00030000$$

als Mittel ergiebt sich aus diesen beiden Messungen also für die Wellenlänge von *Liα* der Werth

$$\lambda = 0{,}0002997'''$$
oder $\lambda = 0{,}0006763$ Millimeter.

Eine gleiche Messung wurde nun für die *gelbe Natriumlinie* ausgeführt. Es ergab sich für

*Naα*1	$x = 7^{\circ}\ 32{,}5'$	und daraus	$\lambda = 0{,}0002626'''$
*Naα*2	$y = 15^{\circ}\ 12{,}5'$	» »	$\lambda = 0{,}0002623'''$
*Naα*3	$z = 23^{\circ}\ 8'$	» »	$\lambda = 0{,}0002619'''$
		Im Mittel also	$\lambda = 0{,}00026227'''$
		oder	$\lambda = 0{,}0005918^{mm}$

Aus den Fraunhofer'schen Messungen ergiebt sich für die dunkle Linie *D* des Sonnenspectrums, welche bekanntlich mit $Na\alpha$ zusammenfällt, die Wellenlänge 0,0005888 Mm. Das Resultat meiner Messung stimmt also in genügender Weise mit dem Fraunhofer'schen überein, wenn man bedenkt, dafs die Theilung des Goniometers nur eine auf 1 Minute genaue Ablesung gestattet. Mein Resultat weicht von dem Fraunhofer'schen ungefähr um $\frac{1}{2}$ Proc. ab, während die extremsten Werthe Fraunhofer's selbst um $\frac{1}{4}$ Proc. differiren.

Für die blaue Strontiumlinie $Sr\delta$ fand ich für

$$Sr\delta 1 \quad x = 5^\circ\ 54' \text{ und daraus } \lambda = 0{,}0002056'''$$
$$Sr\delta 2 \quad y = 11^\circ\ 49' \quad » \quad » \quad \lambda = 0{,}0002048'''$$
$$\text{Im Mittel also } \lambda = 0{,}0002052'''$$
$$\text{oder } \lambda = 0{,}0004631^{mm}$$

Die Einstellung auf die blaue Strontiumlinie war bereits ihrer geringen Intensität wegen etwas schwierig.

Der Versuch, auch die Wellenlänge der beiden *Kaliumlinien* auf diese Art zu bestimmen, gelang nicht, weil dieselben zu lichtschwach waren, um nur überhaupt gesehen zu werden.

Ich füge dieser Mittheilung die Bemerkung bei, dafs die hellen Spectrallinien einiger farbigen Flammen sehr geeignet erscheinen, um die Brechungsexponenten verschiedener Substanzen für die verschiedenen farbigen Strahlen zu bestimmen. Bisher benutzte man zu diesem Zweck bekanntlich die Fraunhofer'schen Linien *A, B, C, D, E, F, G* und *H*.

Die Beobachtung der hellen Spectrallinie farbiger Flammen ist aber jedenfalls leichter auszuführen und jeder Zeit anwendbar, während man bei den Fraunhofer'schen Linien von Witterung und Localität abhängig ist. Plücker hat bereits 1859 den Vorschlag gemacht (Pogg. Ann. CVII) die drei hellen Spectrallinien, welche durch verdünntes Wasserstoffgas schlagende Funken des Ruhmkorff'schen Apparates liefert, statt der Fraunhofer'schen Linien zur Bestimmung von Brechungsexponenten zu benutzen und Landolt hat dies auch für eine Reihe verschiedener Flüssigkeiten in Ausführung gebracht (Pogg. Ann. CXVII); allein es ist jedenfalls weniger umständlich und mühsam ein Bunsen'sches Kochlämpchen aufzustellen, als einen Ruhmkorff'schen Appparat in Gang zu setzen. Die zum fraglichen Zweck geeignetsten Linien dürften wohl seyn:

Die rothe Kaliumlinie *Kaα*
Die rothe Lithiumlinie *Liα*
Die gelbe Natriumlinie *Naα*
Die blaue Strontiumlinie *Srδ*
Die violete Kaliumlinie *Kaβ*

welchen man noch die grüne *Thalliumlinie* hinzufügen dürfte, wenn dieses Metall etwas zugänglicher geworden seyn wird. Alle diese Linien sind wegen ihrer grofsen Schärfe für genaue Bestimmungen sehr geeignet.

Freiburg im März 1863.

Es freut mich obigen Notizen schon jetzt die Bestimmung der Wellenlänge *der grünen Thalliumlinie* beifügen zu können.

Hr. Prof. v. Babo hatte nämlich im Laufe der letzten Ferien eine kleine Quantität von *schwefelsaurem Thalliumoxyd* von Hrn. Prof. Erdmann in Leipzig erhalten und theilte mir davon so viel mit, als ich zur Ausführung der Messungen bedurfte. Dieselben ergaben folgende Resultate:

*Thα*1 links 126° 15,5′
*Thα*1 rechts 139° 52,5′

und daraus $x = 6^{\circ}\ 48{,}5'$ und $\lambda = 0{,}000237088'''$.

Ferner ergab sich für

*Thα*2 rechts 146° 46′
*Thα*2 links 119° 22

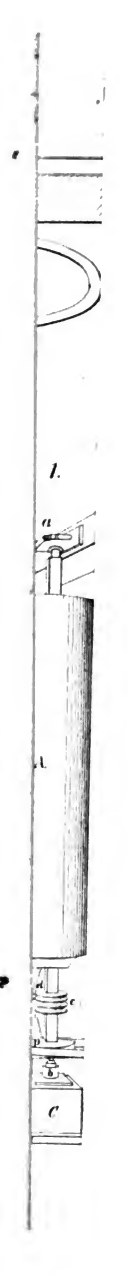
und daraus $y = 13^{\circ}\ 42'$ und $\lambda = 0{,}000236838'''$

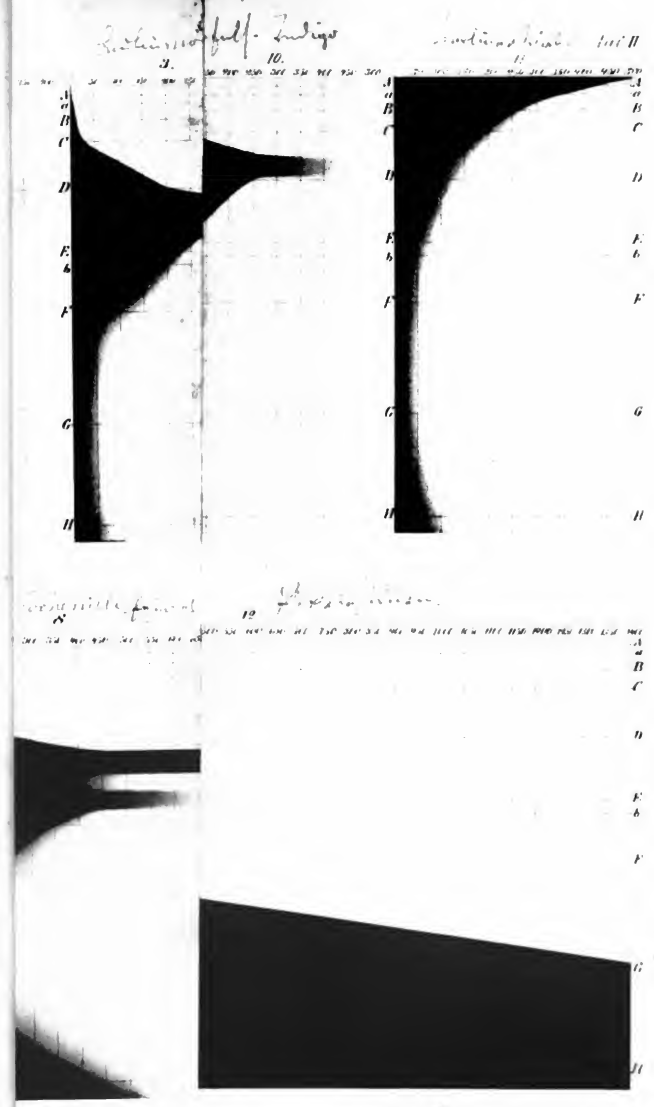
im Mittel also

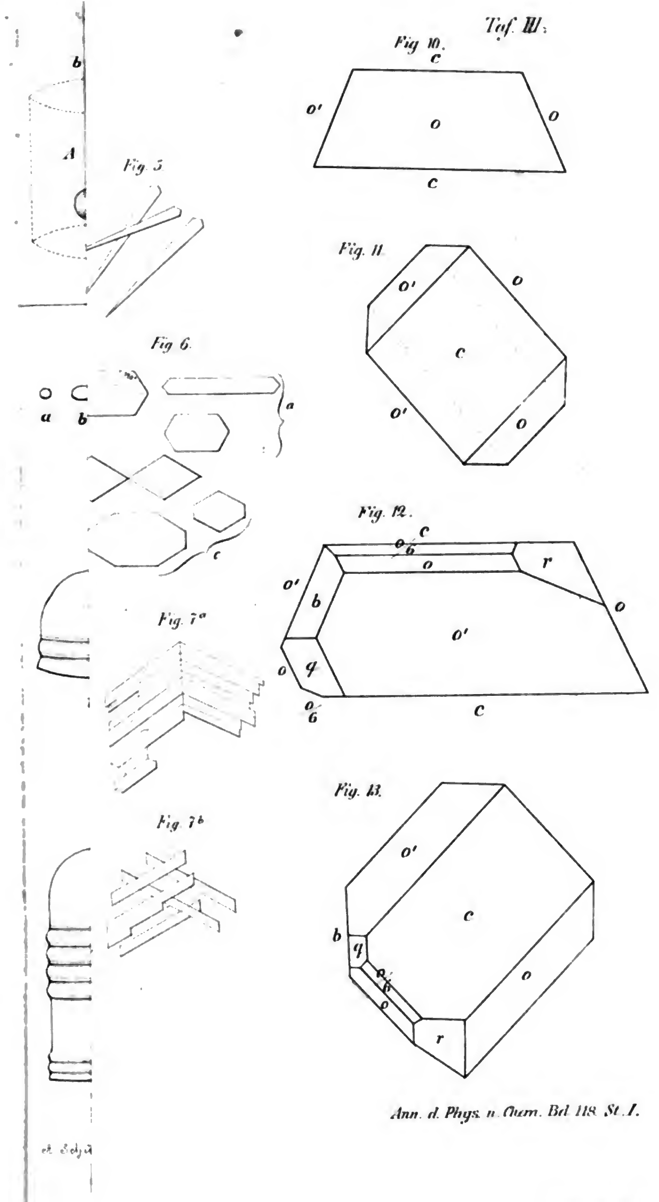
$$\lambda = 0{,}00023696'''$$
$$\text{oder } \lambda = 0{,}0005348^{mm}$$

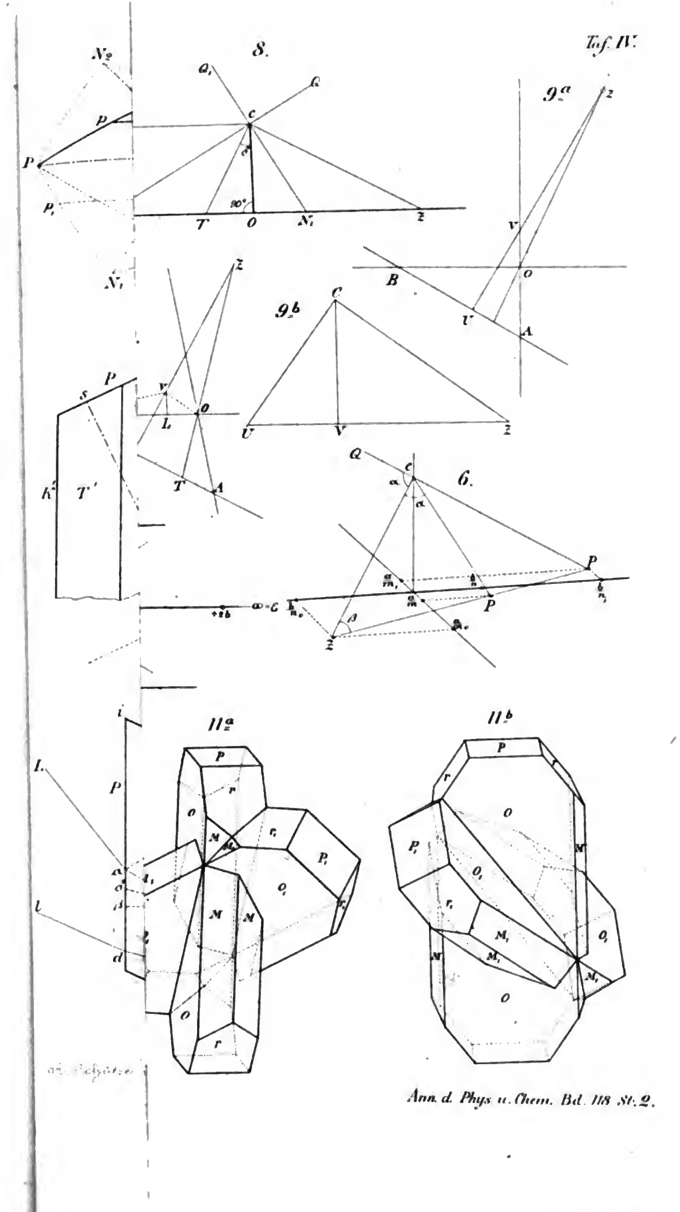
Freiburg, den 25. April 1863 J. Müller.

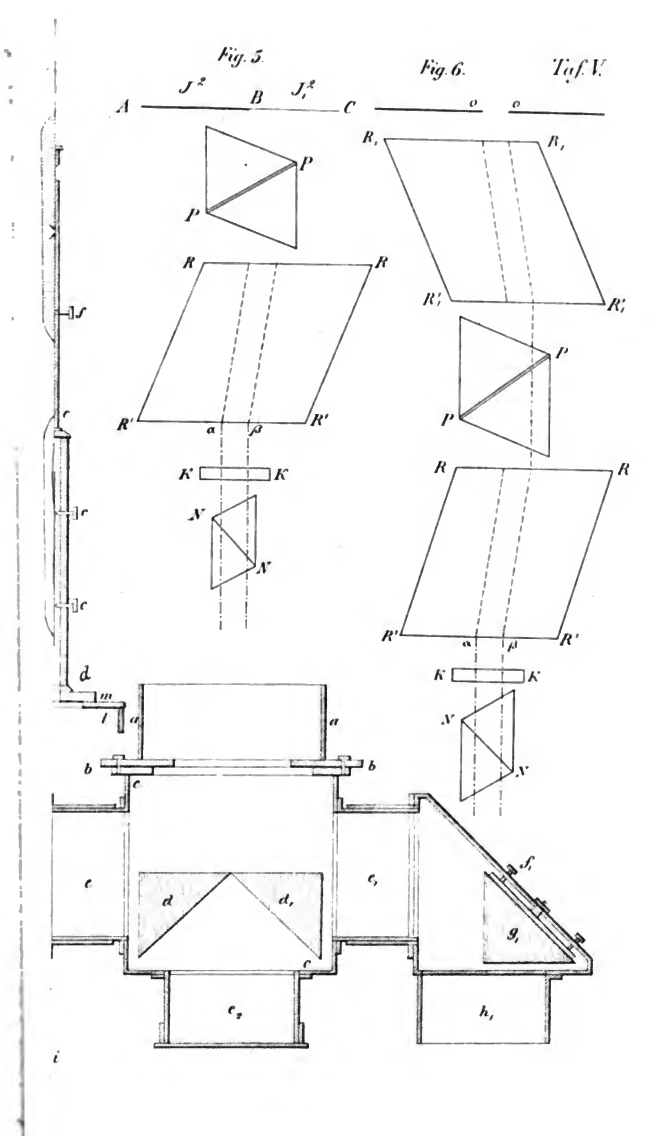
Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

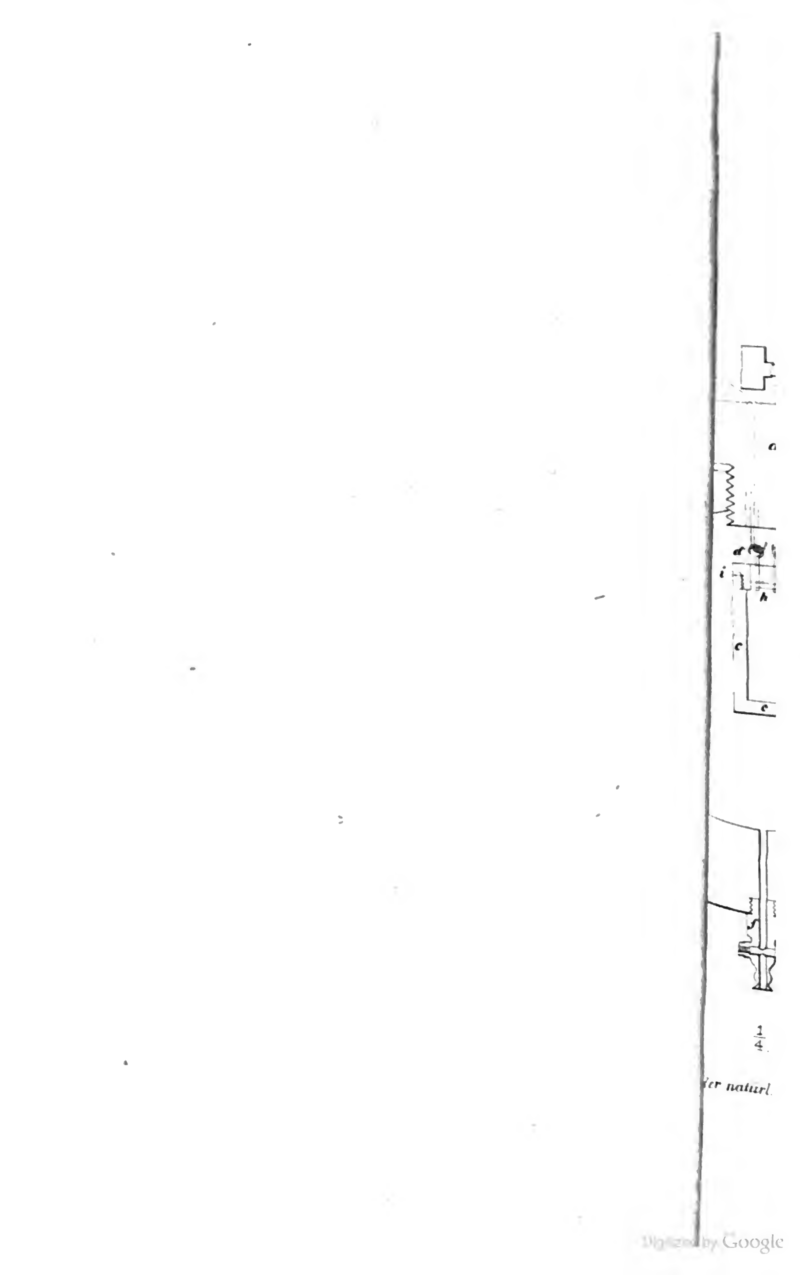



Taf II
9.
10.
11.
8.
12.
A
a
B
C
D
E
b
F
G
H

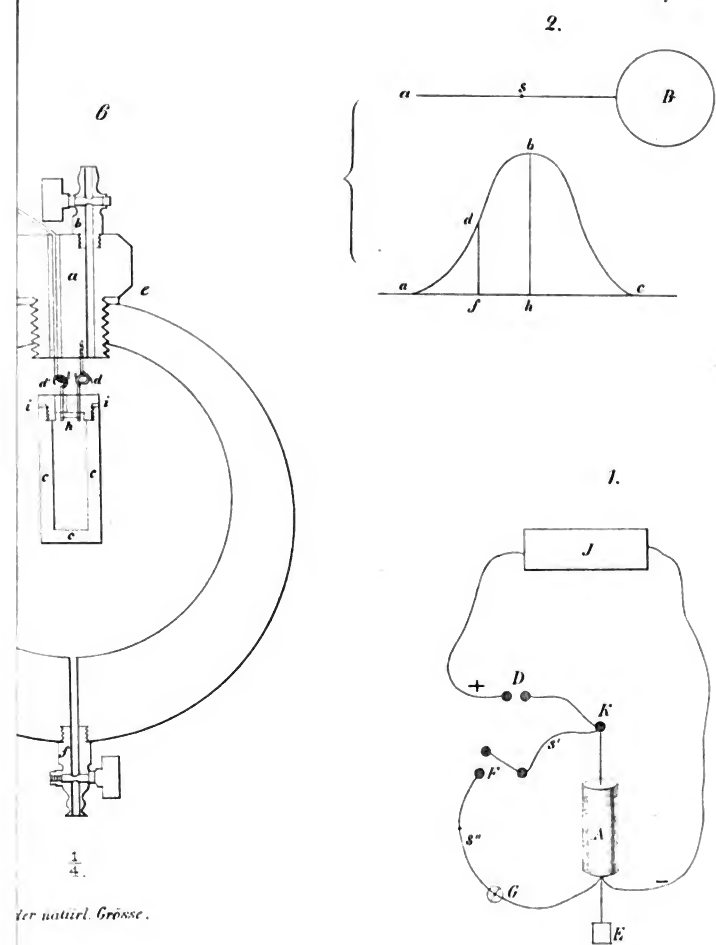

b
A
Fig. 5.
Fig. 6.
a
b
a
c
Fig. 7a
Fig. 7b
Fig. 10.
c
o'
o
o
c
Fig. 11.
o'
o
c
o'
o
Fig. 12.
c
o
r
o'
b
o
o'
o
q
c
Fig. 13.
o'
c
b
q
o
r


8.
9.a
9.b
6.
11.a
11.b


Fig. 5.
Fig. 6.
Taf. V.
A
J^2
B
J_1^2
C
o
o
P
P
R
R
R'
R'
α
β
K
K
N
N
R_1
R_1
R_1'
R_1'
P
P
R
R
R'
R'
α
β
K
K
N
N
f
c
c
c
d
m
l
a
a
b
b
c
e
d
d_1
c
e_1
f_1
g_1
e_2
h_1
i



a
d
i
h
c
c
1/4
ler naturl.



$\frac{1}{4}$.

der natürl. Grösse.

Spectral-Apparate

aus der

mathematisch-physikalischen Werkstätte

von

J. Goldschmid in Zürich.

Nro. 1. **Grosser Spectral-Apparat** mit

A. *Beobachtungsrohr*, welches durch die Mikrometerschraube *a* horizontal bewegt werden kann.

B. *Scalenrohr* mit transparenter Theilung.

C. *Schlitzröhre* mit einem kleinen Prisma an der Schlitzöffnung, um gleichzeitig zwei Spectra vergleichen zu können. Die Schlitzöffnung kann mit der Mikrometerschraube *d* nach der Helligkeit des einfallenden Lichtes regulirt werden.

F. Gehäuse für das Prisma.

G. *Stativ*. 38 Rthlr. = 142 Fr. 50 Rp.

Nro. 2. **Grosser Spectral-Apparat** wie Nro. 1, aber ohne das kleine Prisma *d* vor der Schlitzöffnung und ohne Mikrometerschraube *a*; das Beobachtungsfernrohr ist fest. 30 Rthlr. = 112 Fr. 50 Rp.

Nro. 3. **Grosser Spectral-Apparat** wie Nro. 2, aber ohne Scalenrohr *B*. Dafür ist eine Theilung im Ocular des Beobachtungsrohres, welche von der Seite *a'* erleuchtet wird. 21 Rthlr. = 79 Fr.

Nro. 4. **Mittlerer Spectral-Apparat** wie Nro. 3, nur in kleineren Dimensionen ausgeführt und ohne Scale. 16 Rthlr. = 60 Fr.

Nro. 5. **Kleiner Spectral-Apparat** mit zwei kleinen Prismen bei *a*. Ohne Beobachtungsrohr. 11 Rthlr. = 41 Fr.

Gaslampen, Ständer mit den Platindrähten etc. liefere ich auch zu den billigsten Preisen.

Zu jedem Apparat gebe ich eine Zeichnung der verschiedenen Spectra.

Bemerkung.

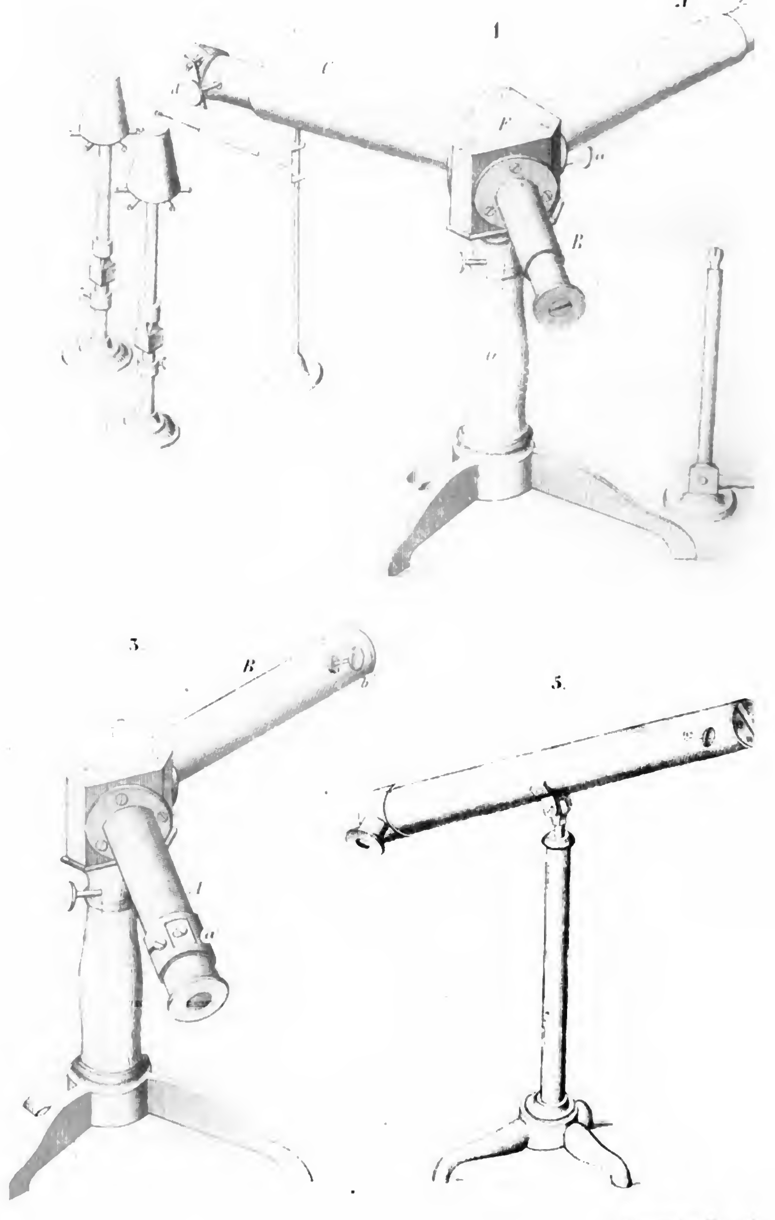
Zur allgemeineren Verbreitung dieser Spectral-Apparate habe ich bei der Construction derselben die in der Praxis verschiedenen Bedürfnisse in's Auge gefasst:

Nro. 1 ist für wissenschaftliche Untersuchungen;

„ 2, 3, 4 für Laboratorien und höhere Lehranstalten;

„ 5 für Schulen.

Zürich, *1863.* J. Goldschmid.


1
A
C
F
B
3.
B
A
5.

Von den

Annalen der Physik und Chemie

herausgegeben zu Berlin von Prof. Dr. J. C. Poggendorff, welche mit den von Gren und Gilbert herausgegebenen Zeitschriften eine seit 1790 bestehende ununterbrochene Reihenfolge bilden, erscheinen im Laufe des Jahres **zwölf** monatliche Hefte, bei der von 1846 an **vergröfserten Druckeinrichtung** durchschnittlich zwischen **neun** und **zehn** Bogen stark und mit Kupfer- oder Steindrucktafeln und Holzschnitten ausgestattet. Je **vier** solcher Hefte machen einen Band aus.

Preis eines Jahrgangs: 9 Thlr. 10 Sgr. preufs. Courant; eines Bandes: 3 Thlr. 15 Sgr.; eines einzelnen Heftes: 27 Sgr.

Im Falle überreichlichen Materials für die Annalen erscheinen mitunter zwanglose **Ergänzungsbände** oder **Supplementhefte**, welche nach Maafsgabe ihres Umfanges besonders berechnet werden. Es wird Rücksicht darauf genommen, ihnen einen thunlichst in sich selbst abgeschlossenen Inhalt zu verleihen, damit den Abonnenten deren Anschaffung freigestellt bleibe.

Von Zeit zu Zeit werden den Jahrgängen kürzere Uebersichten des Inhalts beigegeben; nach Abschlufs längerer Reihen ausführliche **Sach- und Namenregister** hergestellt.

Bisher sind erschienen:

Journal der Physik. Herausg. von F. A. C. Gren. 8 Bde. 1790—94.
Neues Journal der Physik. Herausg. von F. A. C. Gren. 4 Bde. 1795—98.
— — *Register* zu beiden vorstehenden. Von Karsten. 1800.
Annalen der Physik. Herausg. von L. W. Gilbert. Jahrg. 1799—1808. 1r—30r Bd.
— — Jahrg. 1809—1818. 31r—60r Bd. oder der neuen Folge 1r—30r Bd.
— — 1819—1824, 4s Heft. 61r—76r Bd. *Auch unter dem Titel:* Annalen der Physik und physikalischen Chemie. 1r—16r Bd.
— — Vollst. und systematisch geordnetes *Sach- und Namenregister* zu den 76 Bänden der von Gilbert vom J. 1799—1824 herausgegebenen *Annalen der Physik und physikalischen Chemie.* Von Dr. Müller. 1826.
Annalen der Physik und Chemie. Herausg. zu Berlin von J. C. Poggendorff. Jahrg. 1824. 5s—12s Heft oder 1r u. 2r Bd. (der ganzen Folge 77r und 78r Bd.)
— — Jahrg. 1825 und 1826 oder 3r—8r Bd. (der ganzen Folge 79r—84r Bd.)
— — Jahrg. 1827—33 oder 9r bis 29r Bd. (der ganzen Folge 85r—105r Bd.) Nach erweitertem Plane.
— — 30r Bd. (der ganzen Folge 106r Bd.) *Ergänzungsband.* Mit Register über die Bände 1—30 dieser Zeitschrift. gr. 8. 1836.
— — Jahrg. 1834—1840 oder 31r—51r Bd. Zweite Reihe, 1r—21r Bd. (der ganzen Folge 107r—127r Bd.)
— — *Ergänzungsband I.* 1842.
— — Jahrg. 1841—43 oder 52r—60r Bd. Zweite Reihe, 22r—30r Bd. (der ganzen Folge 128r—136r Bd.
— — *Namen- und Sachregister* zu den Bdn. 1—60 u. Erg.-Bd. I der Annalen der Physik und Chemie von J. C. Poggendorff. Bearbeitet von W. Barentin. 1845.
— — Jahrg. 1844—1847 oder 61r—72r Bd. Dritte Reihe, 1r—12r Bd. (der ganzen Folge 137r—148 Bd.)
— — *Ergänzungsband II.* 1848.
— — Jahrg. 1848—1852 oder 73r—87r Bd. Dritte Reihe, 13r—27r Bd. (der ganzen Folge 149r—163r Bd.)
— — *Ergänzungsband III.* 1853.
— — Jahrgang 1853 oder 88r—90r Bd. Dritte Reihe, 28r—30r Bd. (der ganzen Folge 164r—166r Bd.)
— — *Ergänzungsband IV.* 1854.
— — *Namen- und Sachregister* zu den Bdn. 61—90 u. d. Erg.-Bdn. II—IV. Bearbeitet von W. Barentin. 1854.
— — Jahrgang 1854—1862 oder 91r—117r Bd. Vierte Reihe, 1r—27r Bd. (der ganzen Folge 167r—193r Bd.)

Das

Journal für praktische Chemie,

herausgegeben von Prof. Dr. O. L. Erdmann und Prof. Dr. G. Werther, erscheint im ununterbrochenen Anschlusse an die früheren Jahrgänge auch fernerhin in der bisher bestandenen Einrichtung, monatlich zwei Hefte zu circa 4 Bogen, mit den etwa nöthigen Kupfertafeln oder Holzschnitten ausgestattet. Acht solcher Hefte bilden einen Band, und drei Bände einen Jahrgang, welcher durch ein Register abgeschlossen wird und als ein für sich bestehendes Ganze angesehen werden kann.

Preis eines Jahrgangs: 8 Thlr. preufs. Courant; eines Bandes: 3 Thlr.; eines einzelnen Heftes: 12 Sgr.

Die Zeitschrift ist bestimmt, ein

Archiv der Chemie in ihrem ganzen Umfange

zu bilden. Aufser Originalarbeiten deutscher Chemiker bietet sie daher ihren Lesern eine **möglichst vollständige Uebersicht über alle Fortschritte sowohl der reinen als der angewandten Chemie.** Die neuen Arbeiten der Chemiker des Auslandes werden, je nach dem Grade ihrer Wichtigkeit, in vollständigen Uebertragungen oder in Auszügen aufgenommen; von den in anderen naturwissenschaftlichen Zeitschriften niedergelegten deutschen Originalarbeiten aber wenigstens **die wesentlichsten Resultate in kurzen Notizen** mitgetheilt. Eine seiner Hauptaufgaben sucht das Journal ferner darin, die Wissenschaft mit dem Leben zu vermitteln, weshalb es **den Anwendungen der Chemie auf Industrie und Agricultur** ebenfalls seine vorzügliche Aufmerksamkeit widmet.

Bisher sind erschienen:

Journal für technische und ökonomische Chemie. Herausg. von O. L. Erdmann Jahrg. 1828—1833 oder 1r—18r Bd. *Auch unter dem Titel:* Die neuesten Forschungen im Gebiete der technischen und ökonomischen Chemie. 1r—18r Bd.

— — *Sach- und Namenregister* zu den 18 Bänden dieser Zeitschrift. 1837.

Journal für praktische Chemie. Herausg. von O. L. Erdmann u. F. W. Schweigger-Seidel. Jahrg. 1834—1836, oder neue Folge 1r—9r Bd.

Journal für praktische Chemie. Herausg. von O. L. Erdmann. Jahrg. 1837, oder neue Folge 10r—12r Bd.

Journal für praktische Chemie. Herausg. von O. L. Erdmann und R. F. Marchand. Jahrg. 1838—1843, oder neue Folge 13r—30r Bd.

— — *Sach- und Namenregister* zu den Bänden 1—30.

Journal für praktische Chemie. Herausg. von O. L. Erdmann und R. F. Marchand. Jahrg. 1844—1850, oder neue Folge 31r—51r Bd.

Journal für praktische Chemie. Herausg. von O. L. Erdmann. Jahrg. 1851 u. 1852, oder neue Folge 52r—57r Bd.

Journal für praktische Chemie. Herausg. von O. L. Erdmann und G. Werther. Jahrg. 1853 oder neue Folge 58r—60r Bd.

— — *Sach- und Namenregister* zu d. Bdn. 31—60. Bearb. von G. Werther. 1854.

Journal für praktische Chemie. Herausg. von O. L. Erdmann und G. Werther. Jahrg. 1854 — 1862 oder neue Folge 61r — 87r Bd.

Alle soliden Buchhandlungen Deutschlands und des Auslandes, desgl. die Postanstalten nehmen Bestellungen auf vorstehende beiden Zeitschriften an.

Frühere Jahrgänge, sowie ganz complete Reihenfolgen beider Zeitschriften hält die Verlagshandlung stets bereit, und bewilligt, soweit die Vorräthe diefs gestatten, neu eintretenden Theilnehmern angemessene, zum Theil sehr erhebliche Reductionen der ursprünglichen Ladenpreise.

Verantwortliche Redaktion: Prof. J. C. Poggendorff in Berlin.

Druck von A. W. Schade in Berlin.

